

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 2, серия С, 2021

Механизмы реакций зеленой химии полиуретанов и проблемы использования воспроизводимого растительного сырья <i>Р. П. Тигер, М. В. Забалов, М. А. Левина</i>	97
Радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи с участием нитроксидов и “зеленая” химия <i>М. Ю. Заремский, Н. С. Мелик-Нубаров</i>	111
Реология полимеров в нефтяной промышленности <i>А. Я. Малкин</i>	130
Морфологические превращения в процессе коагуляции раствора целлюлозы в <i>N</i> -метилморфолин- <i>N</i> -оксиде изобутанолом <i>И. С. Макаров, Л. К. Голова, М. И. Виноградов, М. В. Миронова, Н. А. Архарова, В. В. Клечковская, В. Г. Куличихин</i>	149
Сетки “живых” мицеллярных цепей, наполненные природными наночастицами <i>В. С. Молчанов, А. И. Куклин, А. С. Орехов, Н. А. Архарова, Е. С. Худолева, О. Е. Филиппова</i>	159
Полимерные материалы для мембранного разделения смесей газов, содержащих CO ₂ <i>А. Ю. Алентьев, В. Е. Рыжих, Н. А. Белов</i>	171
Пористые материалы на основе полилактида: получение, особенности гидролитической деструкции и области применения <i>Е. С. Трофимчук, В. В. Поцелеев, М. А. Хавпачев, М. А. Москвина, Н. И. Никонова</i>	190
Материалы на основе хитозана и полилактида: от биоразлагаемых пластиков до тканеинженерных конструкций <i>Т. С. Демина, Т. А. Аكوпова, А. Н. Зеленецкий</i>	212
Полимерные твердые коммунальные отходы в окружающей среде и методы их переработки <i>В. С. Петросян, А. Е. Шипелов, Е. А. Шувалова</i>	220
Поликомплексные рецептуры для защиты почв от деградации <i>И. Г. Панова, Л. О. Ильясов, А. А. Ярославов</i>	232
Полиэлектролиты для конструирования искусственных почв <i>О. С. Якименко, Д. А. Грузденко, А. А. Степанов, М. А. Бутылкина, А. А. Киушов, И. Г. Панова</i>	245
Совместное использование атомно-силовой микроскопии и молекулярной динамики при исследовании биополимерных систем <i>М. А. Смирнов, Д. А. Толмачев, А. Д. Глова, М. П. Соколова, П. В. Гейдт, Н. В. Лукашева, С. В. Люлин</i>	253

УДК 541.64:542.9

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОСПРОИЗВОДИМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2021 г. Р. П. Тигер^{а,*}, М. В. Забалов^а, М. А. Левина^а

^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: tiger@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Представлен краткий обзор работ в области механизмов реакций, лежащих в основе зеленой химии полиуретанов. Основное внимание уделено процессам образования неизоцианатных уретанов из циклокарбонатов и аминов и термическому распаду ацилазидов как бесфосгенному способу получения изоцианатов *in situ nascendi*. Также обсуждаются результаты исследования функционального состава циклокарбонатсодержащих триглицеридов – производных соевого и подсолнечного масел и перспективы использования возобновляемого растительного сырья для новых уретанов.

DOI: 10.31857/S2308114721020096

ВВЕДЕНИЕ

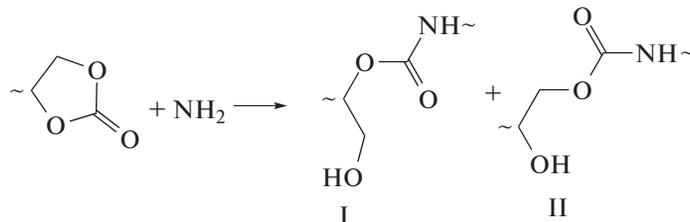
Полиуретаны занимают шестую строчку в мировом производстве синтетических полимерных материалов, которое уже приближается к 20 млн тонн в год. Это эластичные и жесткие пены, литьевые материалы, эластомеры, покрытия и т.п. Технология промышленного производства ПУ, существующая до сих пор, была разработана еще в 30-е годы XX века и базируется на реакции групп NCO полиизоцианатов с группами OH полиолов. За почти вековую историю данная технология, конечно же, подвергалась, различным модификациям, но до сих пор в экологическом отношении она остается далеко небезупречной. В первую очередь это связано с использованием высокотоксичных изоцианатов, которые получают из первичных аминов путем их фосгенирования. И то обстоятельство, что метод требует применения такого отравляющего вещества, как фосген, в известной мере сдерживает расширение производства указанных мономеров, являющихся основным сырьем для ПУ, и заставляет искать более безопасные способы производства ПУ и сырья для них. В связи с возрастающими требованиями к защите окружающей среды уже довольно давно предпринимались попытки заменить реакцию фосгенирования аминов их окислительным карбонилированием или каталитическим карбонилированием нитросоединений, но перечисленные методы синтеза изоцианатов не получили промышленного развития.

В известной мере по этой причине уже почти половина предприятий по производству ПУ переместилась на территории развивающихся стран Азии и Латинской Америки, где требования к промышленной экологии не столь жестки, как в Европе или Северной Америке. Одновременно в странах-производителях ПУ начали развиваться работы по поиску альтернативных путей синтеза как изоцианатов без применения фосгена, так и самих ПУ без изоцианатов и с использованием нефтяного сырья. Постепенно стало формироваться новое научное направление – зеленая химия ПУ. Работы в области синтеза неизоцианатных ПУ развиваются в последние годы весьма интенсивно, о чем можно судить по ряду обзорных статей, содержащих сведения о синтезе и свойствах новых ПУ [1–10]. Разработка количественных принципов управления процессами получения неизоцианатных ПУ и бесфосгенных изоцианатов не мыслится без знания механизмов, кинетики и катализа соответствующих реакций, а также без исследований возможностей использования возобновляемого растительного сырья для них. Настоящая статья представляет собой краткий обзор работ авторов, выполненных ими в последние годы и посвященных исследованиям механизмов реакций, лежащих в основе химии новых уретанов.

РЕАКЦИИ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ С АМИНАМИ КАК ПУТЬ К НЕИЗОЦИАНАТНЫМ ПОЛИУРЕТАНАМ

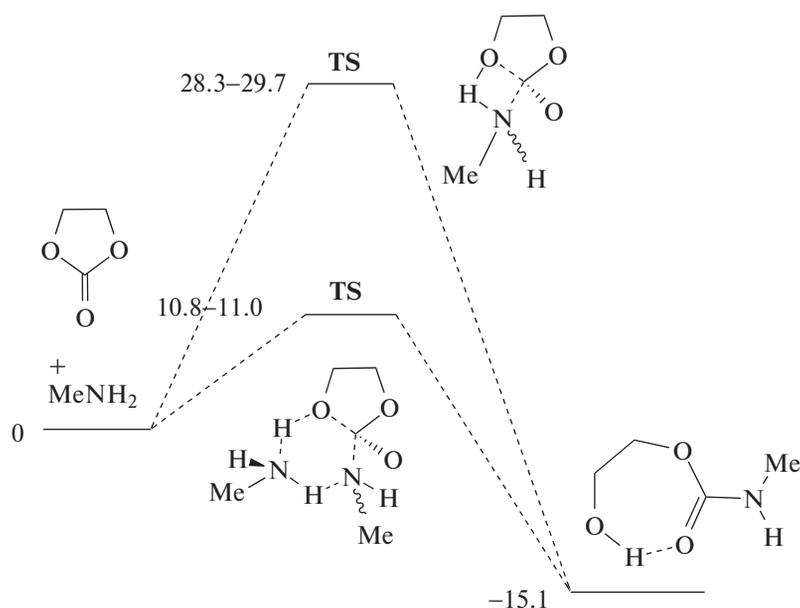
Реакции присоединения первичных аминов к циклокарбонатам считаются сегодня наиболее

перспективным путем синтеза новых уретанов. Как и классические реакции уретанообразования, они протекают без выделения побочных продуктов, что особенно ценно в технологическом отношении:



Наличие в образующихся продуктах гидроксильной группы – первичной I или вторичной II (соотношение зависит от условий процесса и строения реагентов), встраивающейся в систему водородных связей ПУ, обеспечивает большую поверхностную адгезию неизоцианатных ПУ и дополнительную устойчивость полимера к гидролизу и термодеструкции. Немаловажно, что наличие боковых групп OH позволяет также при необходимости проводить модификацию неизоцианатных ПУ. Для зеленой химии ПУ важно и то, что исходные олигомеры для них можно получать из возобновляемого сырья, в частности из растительных масел путем их предварительного окисления до эпоксидсодержащих триглицеридов с последующей каталитической карбонизацией под действием CO_2 [11].

Реакция присоединения аминов к циклокарбонатам известна с середины XX века, но лишь после того, как ее стали использовать для синтеза неизоцианатных ПУ, появился интерес к изучению закономерностей этой реакции. Первыми наиболее информативными количественными исследованиями в данной области следует считать экспериментальные работы [12] и [13] по кинетике ряда модельных реакций в растворах и наши квантово-химические расчеты механизма этих процессов [14, 15]. Так, методом функционала плотности DFT было установлено, что аминлиз циклокарбонатов протекает по концертному и стадийному механизмам, каждый из которых в свою очередь – по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина (концертный механизм):



(Цифры на схеме около TS соответствуют энергиям барьеров превращения различных изомеров (в

ккал/моль), отсчитанным от реагентов, разнесенных друг от друга на бесконечность.) Видно, что

при участии в реакции двух молекул амина расчетная величина энергии активации оказывается почти втрое ниже, чем энергия активации простого бимолекулярного взаимодействия реагентов по концертному механизму. Это объясняется каталитическим содействием второй молекулы амина акту переноса протона к циклокарбонату в шестичленном переходном состоянии, существенно менее напряженном, чем четырехчленное состояние. Наряду с синхронным (concertным) механизмом возможно, как показали расчеты, и многостадийное превращение реагентов через промежуточное образование аминспирта как результат протекания реакции по карбонильному кислороду. При этом максимальный барьер реакции с двумя молекулами амина составляет 8.3–10.8 ккал/моль [15], что много ниже энергии активации реакции с участием одной молекулы.

Экспериментальную проверку предсказаний теории проще всего сделать, изучая кинетические закономерности реакции в избытке амина в растворе при варьировании его концентрации в режиме псевдопервого порядка. Было показано, что во всех случаях хорошо выполняется степенная зависимость наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка $k_{\text{набл}}$ от концентрации амина, позволяющая рассчитать по экспериментальным данным константы скорости параллельных каналов k_1 и k_2 :

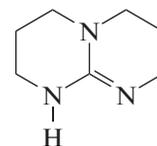
$$k_{\text{набл}} = k_1[\text{BuNH}_2] + k_2[\text{BuNH}_2]^2. \quad (1)$$

Такого типа зависимости неоднократно наблюдались при изучении аминлиза модельного этиленкарбоната и его олигомерных аналогов в различных средах [16–20]. Кинетические данные также свидетельствуют о втрое меньшей энергии активации реакции с участием двух молекул амина по сравнению с реакцией с одной молекулой, хотя сами значения экспериментальных барьеров активации и отличаются от расчетов, выполненных в газофазном приближении. Природа растворителя влияет на скорость и активационные параметры реакции. Так, например, для взаимодействия этиленкарбоната с *n*-бутиламином в диоксане $E_1 = 14.0$, $E_2 = 3.7$ ккал/моль, в *n*-бутаноле $E_1 = 7.0$, $E_2 = 2.5$ ккал/моль [16]. Двукратное снижение активационного барьера мономерного канала в *n*-бутаноле обусловлено, как показывают расчеты, встраиванием молекулы спирта в циклическую структуру переходного состояния и осуществлением каталитического содействия растворителя переносу протона от амина к циклокарбонату в менее напряженном, чем четырехчленное, шестичленном переходном состоянии.

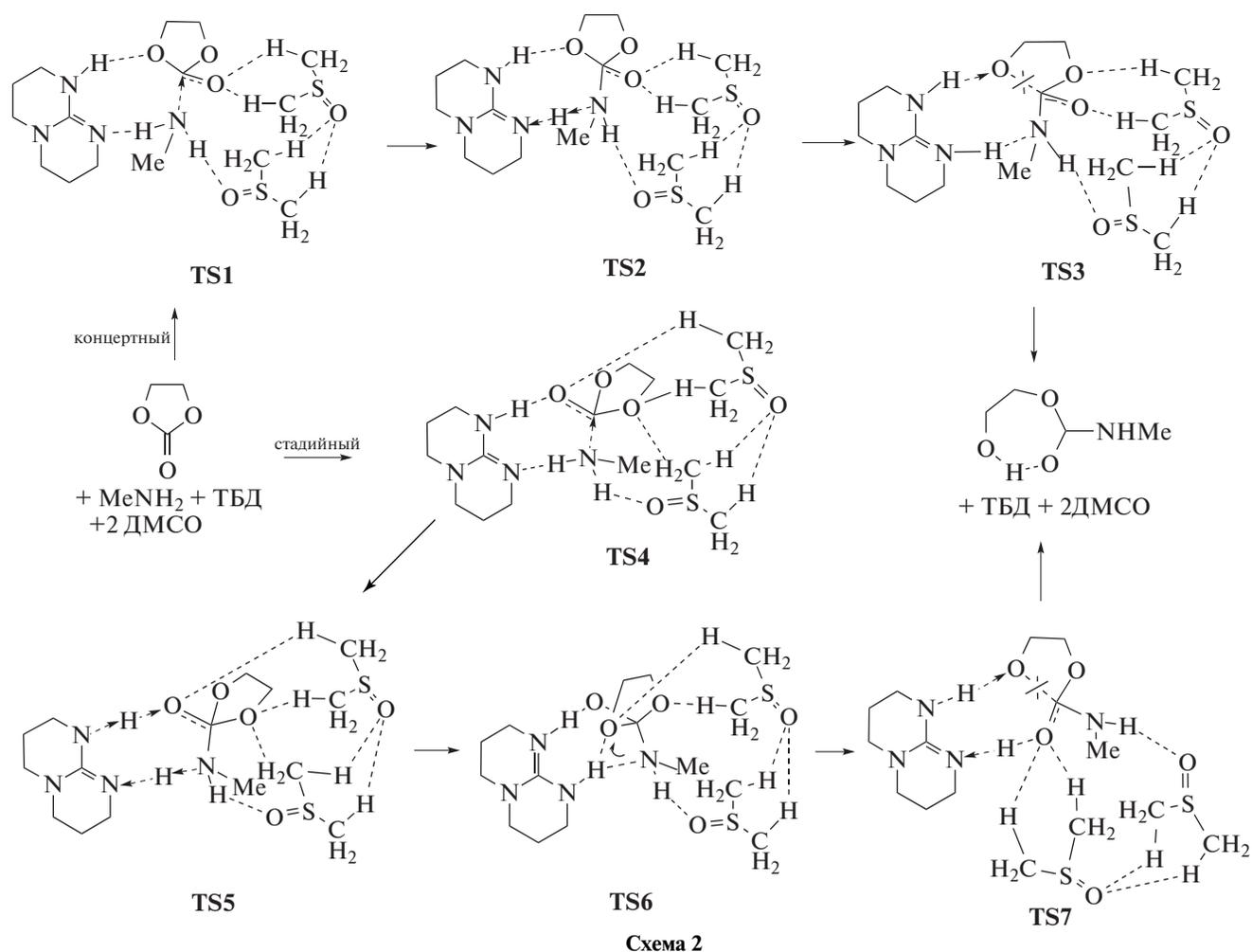
Тот же механизм реализуется и при катализе образования неизоцианатных ПУ под действием карбоновых кислот — типичных бифункциональных катализаторов ацильного переноса и переноса

са протона. Константа скорости линейно связана с концентрацией катализатора (по крайней мере до того момента, пока не начинает проявляться циклическая димеризация кислоты). Так же, как и при некаталитической реакции, имеют место нелинейные зависимости наблюдаемой константы от концентрации амина при $[\text{AcOH}] = \text{Const}$. При этом энергии активации обоих каналов каталитической реакции снижаются втрое (в диоксане $E_1 = 5.2$ ккал/моль, $E_2 = 1.1$ ккал/моль), расчетные значения барьеров превращения по одностадийному и многостадийному механизмам примерно одинаковы [17].

Проблема поиска эффективных катализаторов реакций образования неизоцианатных ПУ весьма актуальна. В отличие от классического уретанообразования, для которого особенно активны металлсодержащие катализаторы, для ускорения реакций получения новых ПУ они даже не рассматриваются в качестве потенциальных кандидатов. Многие из них, такие как достаточно активные алкилкарбоксилаты олова, по экологическим причинам просто запрещены соответствующей европейской конвенцией. В то же время предложено полтора десятка органокатализаторов [21–23], среди которых наиболее активны производные гуанидина, в частности 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децен-5 (ТБД) [21]:



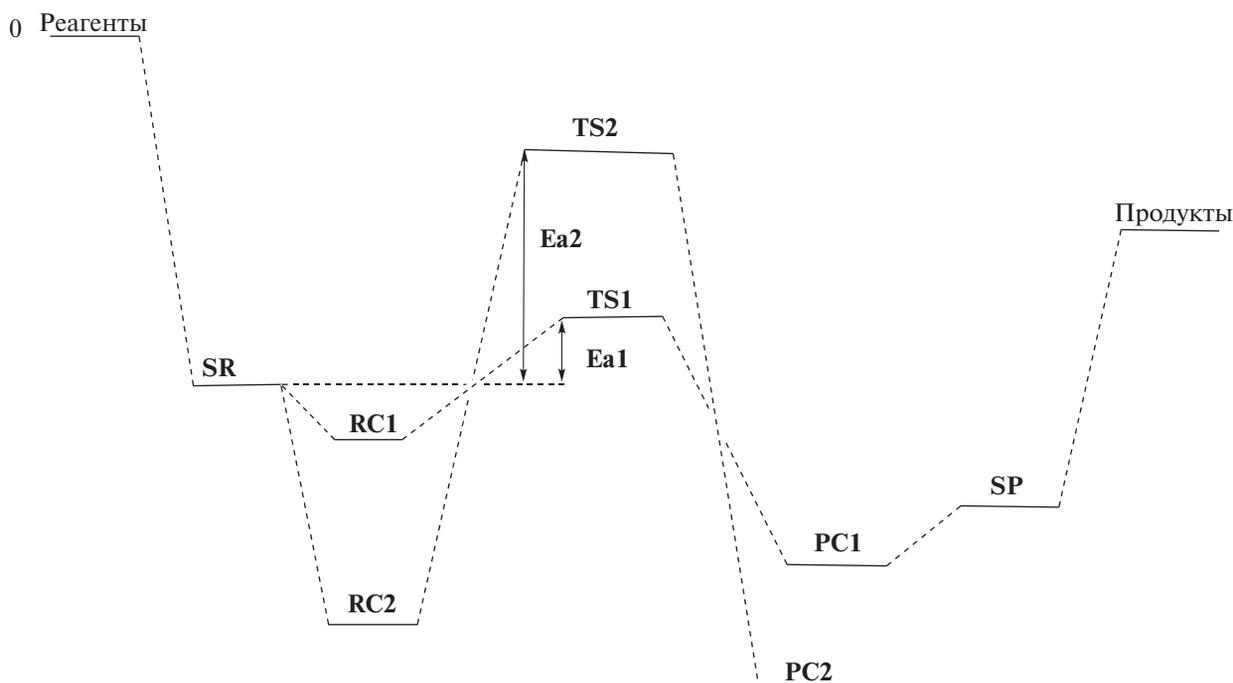
Механизм каталитического действия ТБД в реакции образования неизоцианатных ПУ изучен нами экспериментально и теоретически [17, 24]. Отличительная особенность реакции в присутствии ТБД по сравнению с катализом карбоновой кислотой — отсутствие канала с участием двух молекул амина, о чем свидетельствуют линейные зависимости $k_{\text{набл}}$ от $[\text{BuNH}_2]$. Это означает, что под действием ТБД ускоряется преимущественно мономерный канал. Так, при равных концентрациях ТБД и AcOH соотношение $k_{\text{кат}}/k_0 \sim 56$ при катализе ТВД и лишь ~ 6 при катализе уксусной кислотой. Механизм действия ТБД изучен нами квантово-химическим методом функционала плотности DFT в газовой фазе [17] и в растворе ДМСО в приближении супермолекулы [24]. В последнем случае наиболее оптимальным оказался путь с участием двух молекул ДМСО. Найдены барьеры концертного и стадийного путей, представленные ниже.



Реакция начинается с присоединения амина к карбонильной группе через переходные состояния TS1 или TS4. Различие состоит в координации ТБД на разные атомы О, алкоксильный или карбонильный, соответственно. Перенос протона между амином и ТБД осуществляется в TS2 и TS5, в результате образуется катион ТБД. Далее в концертном пути происходит раскрытие цикла в переходном состоянии TS3, а в стадийном поворот молекулы ТБД на $\sim 40^\circ$ с переориентацией связанного с ТБД протона с атома N на атом О алкоксильной группы (TS6). Разрыв связи C—O в цикле происходит в TS3 и TS7 с одновременным переносом протона в ТБД на алкоксильный атом О с образованием алкокси-группы. Рассчитаны активационные барьеры всех актов, представленных на схеме 2, и установлено, что суммарное снижение энергии активации реакции в ДМСО по сравнению с газофазным приближением составляет ~ 5 ккал/моль для концертного пути и ~ 1 ккал/моль для стадийного пути. Роль ТБД в реакции аминолиза состоит, таким образом, в пе-

реносе протона между амином и образующейся гидроксильной группой, а роль ДМСО — в экранировании избыточных зарядов, образующихся на атомах кислорода циклокарбонатной группы при присоединении к ней амина.

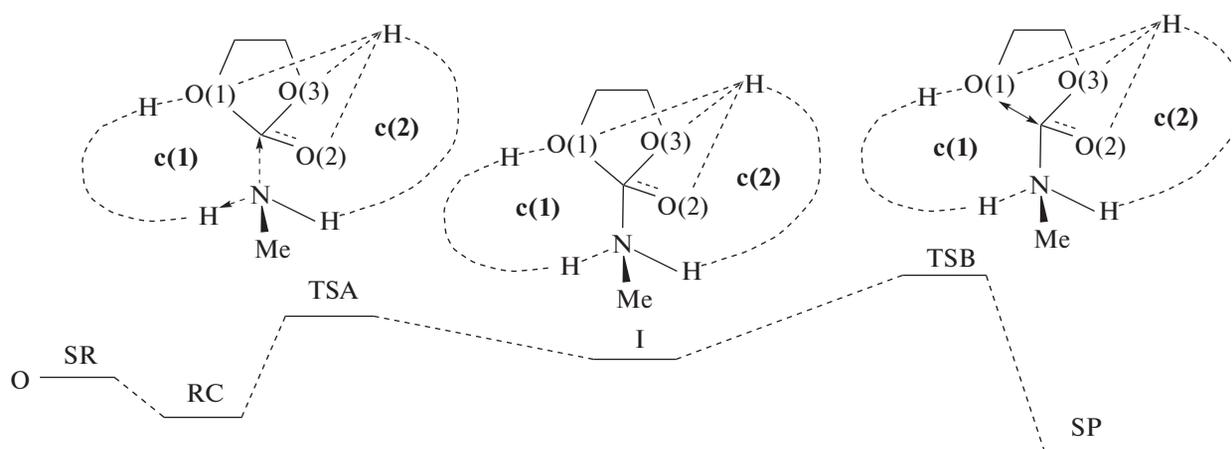
Наряду с решением целевых задач зеленой химии ПУ реакции аминолиза циклокарбонатов оказались весьма полезными для разработки методологии теоретических расчетов механизмов химических реакций в растворах в приближении супермолекулы. В работах [25, 26] на примере расчетов реакции этиленкарбоната с метиламином в метаноле и диоксане в приближении супермолекулы мы впервые предложили использовать в качестве уровня отсчета энергию сольватированных, не взаимодействующих между собой реагентов (SR). Ниже приведена энергетическая диаграмма, указывающая на положение сольватированных реагентов,



предреакционных комплексов (**RC**), переходных состояний (**TS**), комплексно связанных продуктов (**PC**) и сольватированных продуктов (**SP**) на координате реакции, протекающей (как аминолит циклокарбонатов), по двум параллельным каналам с энергиями активации E_{a1} и E_{a2} .

Для процессов в ассоциированной за счет водородных связей среде введены представления об образовании циклов переноса протона (**c1**) и циклов стабилизации (**c2**) переходных состояний, размеры которых влияют на величины активационных барьеров.

В соответствии с представленной ниже схемой реакция аминолита циклокарбоната в метаноле начинается с образования предреакционного комплекса (**RC**) из сольватированных реагентов (**SR**). Первое переходное состояние (**TSA**) отвечает за присоединение амина к карбонильной группе, второе (**TSB**) – за раскрытие пятичленного цикла и отрыв уходящей группы. На координате реакции между **TSA** и **TSB** располагается интермедиат **I**, как правило, в неглубоком минимуме.



Установлены наиболее выгодные структуры для стабилизации переходных состояний и снижения активационных барьеров за счет образования циклов с участием водородных связей. Значение минимального энергетического ба-

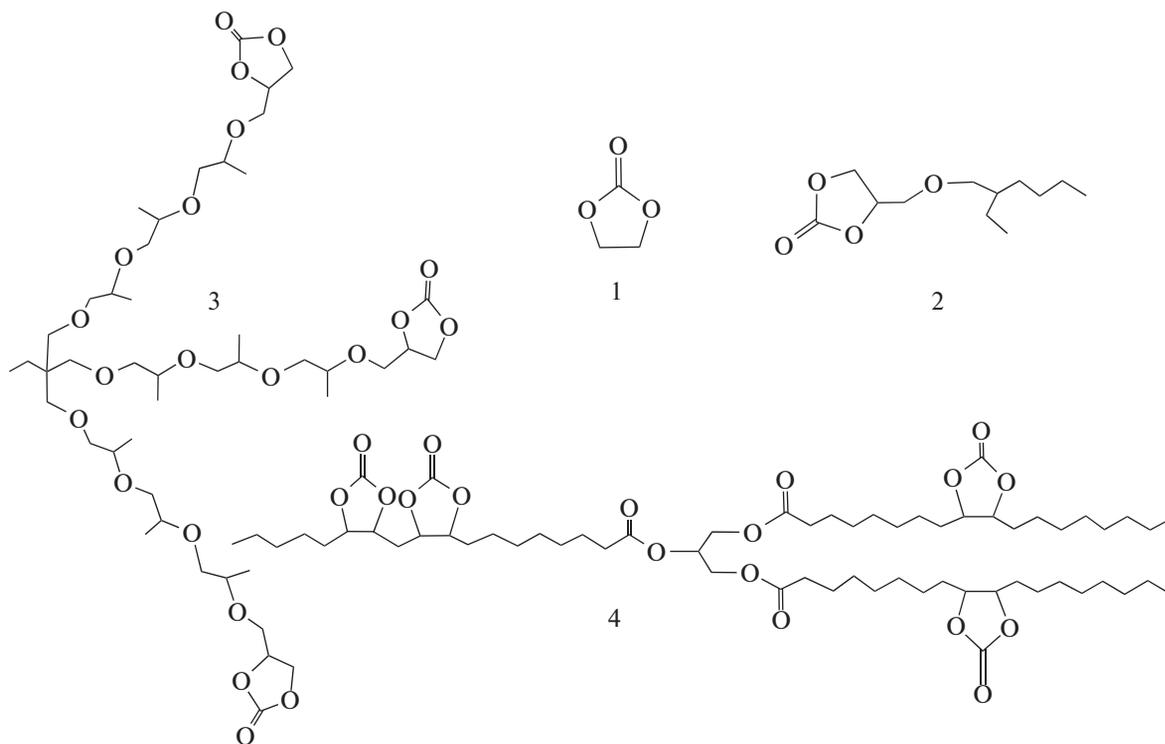
рьера модельной реакции образования гидроксиуретана из этиленкарбоната и метиламина по данному механизму в метаноле, отсчитанного от предреакционного комплекса, составляет 15.5 ккал/моль [25].

ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИГЛИЦЕРИДОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ – ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ НОВЫХ УРЕТАНОВ

Замена нефтяного сырья на возобновляемое сырье растительного происхождения является одной из задач зеленой химии полимеров. В случае неизоцианатных ПУ весьма перспективным представляется использование в качестве исходных олигомеров триглицеридов ненасыщенных кислот, являющихся основными компонентами растительных масел. Последние могут быть окислены до эпоксидсодержащих аналогов, а затем по реакции с CO_2 превращены в соответствующие олигомеры с циклокарбонатными функциональными группами в цепи. Синтез таких олигомеров путем каталитической фиксации CO_2 эпоксидами описан в литературе, единственная проблема – высокие давление и температура, но эта проблема в обозримые сроки может быть решена [11]. Жирно-кислотный состав большинства растительных масел также известен, но здесь важно не столько число и содержание ненасыщенных связей в исходных маслах, сколько состав соответствующих триглицеридов после окисления и карбонизации и их функциональность по эпоксидным и циклокарбонатным группам. От этого зависят молекулярная структура и свойства конечного сшитого

за счет реакции с амином ПУ. Таких данных для триглицеридов конкретных растительных масел до последнего времени не было.

Нами разработан масс-спектрометрический метод анализа распределения по функциональному составу производных соевого и подсолнечного масел [27, 28] и изучена реакционная способность циклокарбонатных групп триглицеридов в модельных процессах их аминолита [19, 24]. Олигомеры имеют $M_n \sim 1200$ и представляют собой смесь триглицеридов с олеиновыми (O), линолевыми (L), линоленовыми (Ln), стеариновыми (S) и пальмитиновыми (P) фрагментами цепей. Так, в продуктах из соевого масла около 25 таких триглицеридов с функциональностью по циклокарбонатным группам (в скобках) от 0 до 6: PSS (0), SSS (0), PPL (2), POO (2), PLS (2), PLO (3), OOO (3), OLS (3), SLnS (3), PLL (4), PLnO (4), OLO (4), LLS (4), OLnS (4), LLO (5), OLnO (5), PLnL (5), LnLnO (5), LLL (6), LLnL (5), LLnO (6). В продуктах из подсолнечного масла – 16 типов триглицеридов, и главным различием олигомеров на основе соевого и подсолнечного масла является отсутствие в последних Ln-фрагментов. Циклокарбонатные группы производных растительных масел демонстрируют в 2–3 раза меньшую реакционную способность по сравнению с некоторыми модельными соединениями и олигомерами нефтяного происхождения.



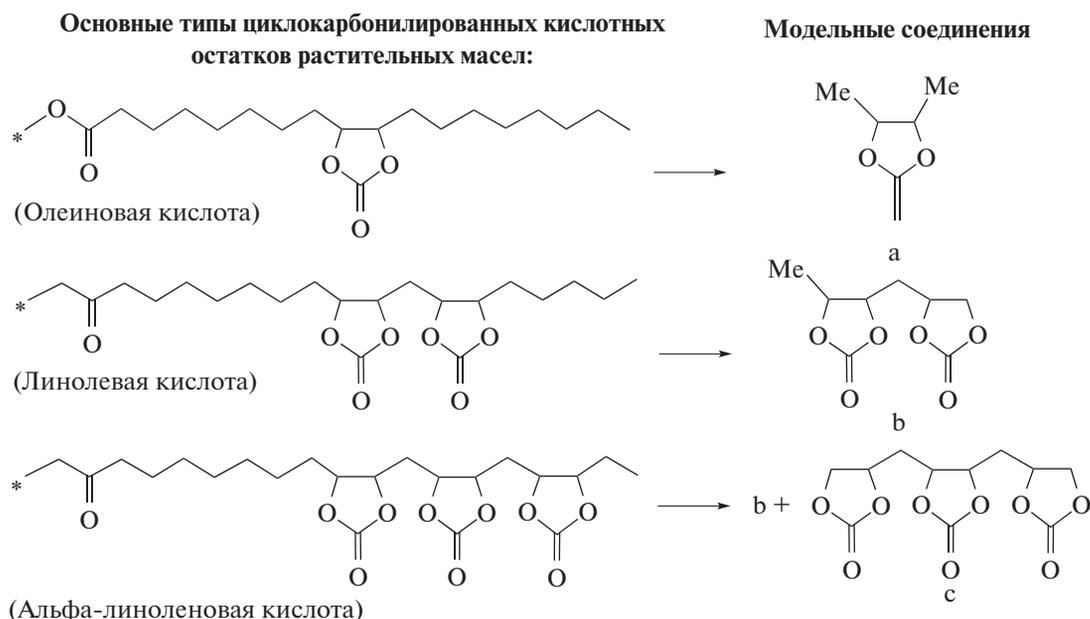
1 – 1.0, 2 – 0.5, 3 – 0.4, 4 – 0.3

Следует отметить, что константы скорости аминолита циклокарбонилированных производных триглицеридов соевого и подсолнечного масла почти не различаются [28]. Это видно на рис. 1, на котором представлена концентрационная зависимость наблюдаемой константы скорости их *n*-бутиламинолиза в ДМСО (константы скорости псевдопервого порядка в избытке амина $k_{\text{набл}}$ рассчитаны по начальным участкам кинетических кривых: для соевого масла до ~25% превращения, для подсолнечного масла до ~40–50%).

Олигомеры природного происхождения не имеют ММР, и в этом отношении они даже проще синтетических аналогов. Но из-за наличия в олигомерах широкого распределения по типам функциональности (олеиновые, линолевые, линоленовые фрагменты) кинетика их превращения в ПУ не так проста, поскольку реакционная способность циклокарбонатных групп, расположенных на разных цепях триглицеридов, может

быть различной. По данным масс-спектрометрии [27], наряду с бесфункциональными S и P фрагментами в производных соевого масла, например, содержатся группировки L-типа (LLL, LLO, PLL, LLS и т.д.), ~55%, O-типа (OOO, OLO, POO, OLS и т.д.), ~22%, Ln-типа (PLnL, LLnL, Ln, Ln, O и т.д.) ~7%. В производных подсолнечного масла фрагменты Ln-типа вообще отсутствуют [28]. Такое различие в функциональном составе олигомеров проявляется в кинетике их превращения и отражается, в частности, в наличии переломов кинетических анаморфоз по ходу превращения (рис. 2).

Ниже приведены основные типы циклокарбонилированных кислотных остатков растительных масел и соответствующие соединения, используемые в качестве моделей для квантово-химических расчетов реакционной способности фрагментов цепей реакции с метиламином.



Установлено, что наименьшая энергия активации наблюдается при аминолите линоленовых фрагментов цепей триглицеридов, что свидетельствует о наибольшей их реакционной способности. При этом основной вклад в превращение на первой стадии вносит реакция с участием центральных циклокарбонатных групп Ln-фрагментов. Но данное обстоятельство не может оказывать сильное влияние на кинетику превращения, так как Ln-фрагментов в соевом масле не так много, а в подсолнечном масле их нет вообще. Из данных об энергиях активации следует, что L- и O-фрагменты реагируют с амином с меньшей и

примерно одинаковой скоростью. Аминолиз второй циклокарбонатной группы в L- и Ln-фрагментах протекает со значительно меньшим активационным барьером из-за возможности сольватации реакционного центра образовавшейся соседней гидроксильной группой или из-за встраивания ее в цикл переноса протона в переходном состоянии.

Важно подчеркнуть, что существенное снижение барьера реакции аминолита второй циклокарбонатной группы в линоленовых и линолевых фрагментах вносит вклад в общее ускорение реакции в совокупности с несколько большей реак-

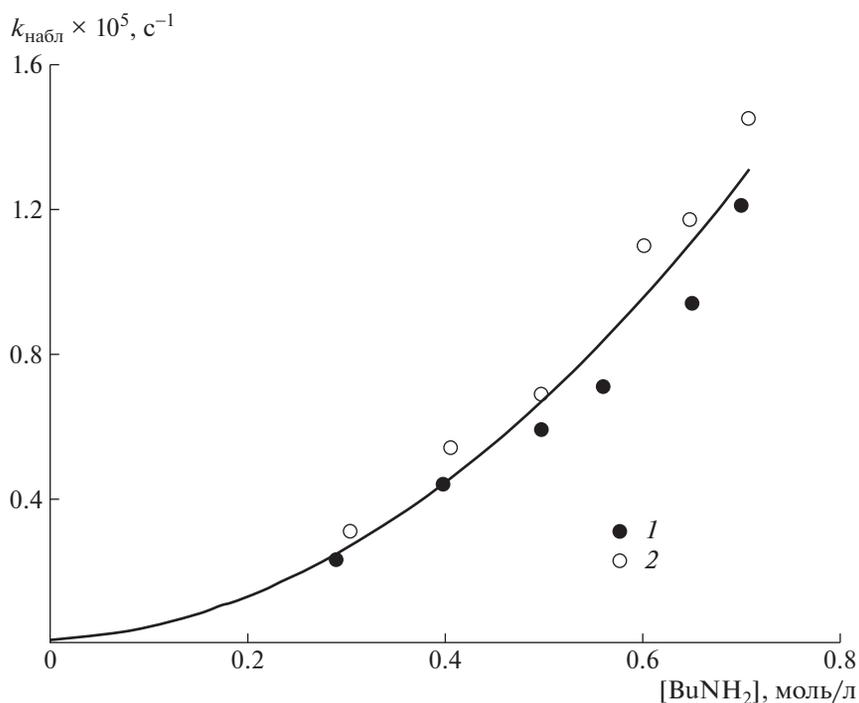


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка реакции циклокарбонатсодержащих триглицеридов подсолнечного (1) и соевого масла (2) с *n*-бутиламином в ДМСО от концентрации амина $[RNH_2]$ при $55^\circ C$.

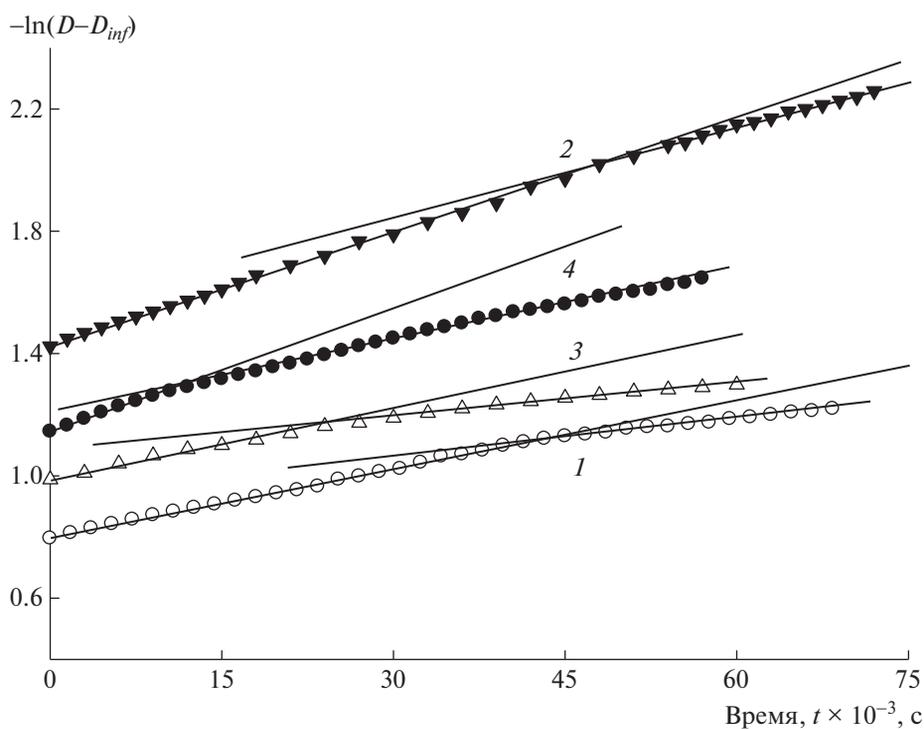


Рис. 2. Типичные кинетические анаморфозы реакции *n*-бутиламинолиза олигомеров из подсолнечного (1, 2) и соевого масла (3, 4) в полулогарифмических координатах. Концентрации амина $[BuNH_2] = 0.56$ (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.65 моль/л (4), концентрация циклокарбонатных групп $(1.5-5.0) \times 10^{-3}$ моль/л ДМСО, $T = 55^\circ C$.

ционной способностью этих фрагментов по сравнению с олеиновыми группировками, что и проявляется экспериментально в виде отклонения анаморфоз кинетических кривых от линейного закона.

В заключение этого раздела отметим, что, несмотря на определенное понимание механизмов рассматриваемых в обзоре процессов, зеленая химия ПУ находится в начальной стадии своего развития и промышленного производства неизоцианатных уретанов из возобновляемого сырья пока не существует. Рынок растительного сырья хорошо развивается и его прирост составляет ~ 3% в год. Суммарный объем производства основных растительных масел в мире в настоящее время приближается к 200 млн тонн в год. По данным Всемирного банка доля подсолнечного масла (8%) несоизмеримо мала по сравнению с производством пальмового (34%), соевого (29%) и даже рапсового (16%) масел. В связи с этим маловероятно, что триглицериды подсолнечного масла в обозримые сроки будут представлять основной интерес для промышленности новых ПУ. В то же время у указанных триглицеридов есть одно важное качество, отличающее их от соответствующих аналогов: в их жирно-кислотных цепях практически нет L_n -фрагментов, в которых содержится сразу три циклокарбонатные группы, отделенные друг от друга лишь одной группой CH_2 цепи. Физико-механические и иные важные свойства будущих гидроксиуретанов из триглицеридов пальмового масла по сравнению с триглицеридами других растительных масел (например, соевого) пока не изучены, но они могут представить определенную ценность. Работы в данном направлении будут развиваться в будущем, тем более, что сведения о составе, функциональности и реакционной способности циклокарбонатсодержащих олигомеров в большой степени уже известны.

АЦИЛАЗИДЫ КАК СКРЫТЫЕ ИЗОЦИАНАТЫ

Фосгенирование первичных аминов – единственный способ получения изоцианатов, существуют и другие пути, пусть и менее распространенные. Среди них такие классические реакции органической химии, как перегруппировка азидов кислот по Курциусу (термическая или фотохимическая), амидов кислот по Гофману и гидроксамовых кислот по Лоссену. Наиболее удобным методом считается термическая перегруппировка Курциуса [29]:



Термораспад ацилазидов протекает при сравнительно невысоких температурах (обычно 60–80°C) с выходом изоцианатов, близким к 100%, тогда как перегруппировки Гофмана и Лоссена, а также фотохимическая перегруппировка Курциуса идут, как правило, с образованием побочных продуктов и поэтому осложнены необходимостью выделения изоцианатов из реакционной смеси.

Ацилазиды легко получают из галоидангидридов кислот путем обмена с азидом натрия при обычных температурах в водно-органических средах, но галоидангидриды с точки зрения экологии не очень хороши. В этом отношении явно лучшим представляется разработанный относительно недавно синтез ацилазидов непосредственно из карбоновых кислот с использованием цианурхлорида с последующей реакцией соответствующих эфиров с азидом натрия [30].

Имеется и другой важный аспект, определяющий перспективность термической перегруппировки Курциуса как метода получения изоцианатов. Он вытекает из недостатка классической двухкомпонентной технологии производства ПУ, предполагающей раздельное введение в реакцию изоцианата (полиизоцианата) и гидроксилсодержащего олигомера (если необходимо, то с катализатором). Одним из путей создания однокомпонентных систем является использование так называемых “блокированных” или скрытых изоцианатов. Такие блокирующие агенты, как фенолы и некоторые ароматические амины, взаимодействуют с изоцианатами с образованием аддуктов, которые в обычных условиях (20–40°C) не реагируют с полиолами. Для осуществления уретанообразования необходимо “деблокирование” изоцианатов, требующее значительного повышения температуры (обычно до 150–200°C). Процесс осложняется также необходимостью удаления и улавливания токсичных блокирующих агентов (фенолов, аминов), и это обстоятельство часто сводит на нет преимущества существующих однокомпонентных систем, которые в таком варианте не подходят для зеленой химии ПУ.

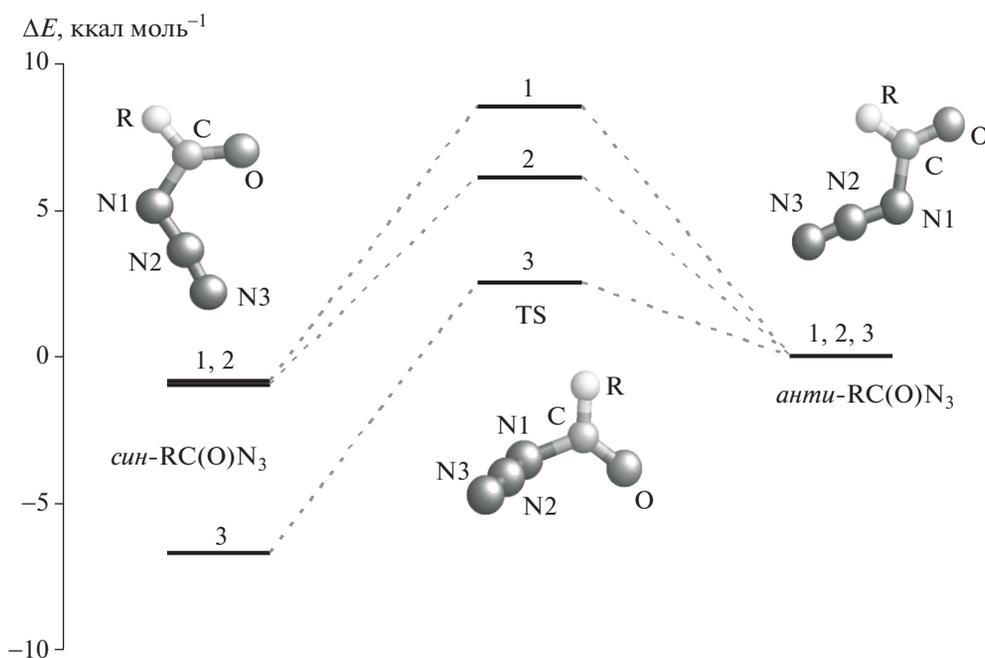
Применение азидов органических кислот в качестве скрытых изоцианатов открывает новые возможности создания однокомпонентных составов для производства ПУ. Композиции, содержащие ацилазиды, лишены недостатков, свойственных системам на основе “блокированных” изоцианатов. Для них характерны сравнительно невысокие температуры распада, а отсутствие токсичных продуктов делает такие композиции безупречными в экологическом отношении. Перспективными эти системы могут оказаться, в

частности, для производства уретановых пен, поскольку при распаде ацилазидов происходит газовыделение и дополнительное вспенивание системы.

Имеются и чисто “кинетические” преимущества того факта, что образующийся при распаде ацилазида изоцианат вступает в реакцию уретанообразования непосредственно *in statu nascendi*. При правильно подобранных скоростях последовательных процессов разложения ацилазида и реакции полиола с изоцианатом последний не накапливается в реакционной среде, сразу превращаясь в соответствующий уретан. Это приводит к S-образной кинетике целевой реакции, более медленному нарастанию вязкости, что особенно важно при полимеризации крупных блоков, в том числе и наполненных систем, когда бывает необходимо успеть осуществить тщательное перемешивание композиции и заливку ее в форму до того, как вязкость системы достигнет значений, осложняющих такие операции.

Использование ацилазидов в качестве скрытых изоцианатов в химии ПУ требует знания механизма и количественных закономерностей их термического распада в зависимости от строения реагентов, среды, температуры, наличия в системе катализатора. Решению этих вопросов, а также ряда кинетических проблем и связи реакционной способности ацилазидов с их строением посвящены наши работы [29, 31–35] в данной области.

Вопрос о стадийности или синхронности перегруппировки Курциуса был решен, когда в результате квантово-химических расчетов строения HCON_3 (1), CH_3CON_3 (2), PhCON_3 (3) стало ясно, что ацилазиды могут находиться в виде *син*- и *анти*-конформеров по отношению к связи C–N. Из приведенной ниже схемы следует, что *син*-конформеры на 1–7 ккал/моль устойчивее своих *анти*-аналогов, энергии активации *син*-*анти*-изомеризации ацилазидов 1–3 составляют 9.4, 7.0, 9.2 ккал/моль, обратной реакции – 8.5, 6.1, 2.5 ккал/моль соответственно.



Образование *син*- и *анти*-конформеров ацилазидов было установлено почти одновременно J. Liu et al [36] и нами в работе [31]. Ранее это не было известно, но как оказалось, именно такая особенность ацилазидов определяет возможность реализации принципиально разных путей их термической перегруппировки.

Син-конформеры ацилазидов 1–3 перегруппировываются в изоцианаты по concerted механизму, а *анти*-конформеры по стадийному через образование синглетного ацилнитрена в качестве интермедиата, причем энергетический барьер concerted пути через TS1 ниже, чем стадийного через TS2 и затем через TS3:

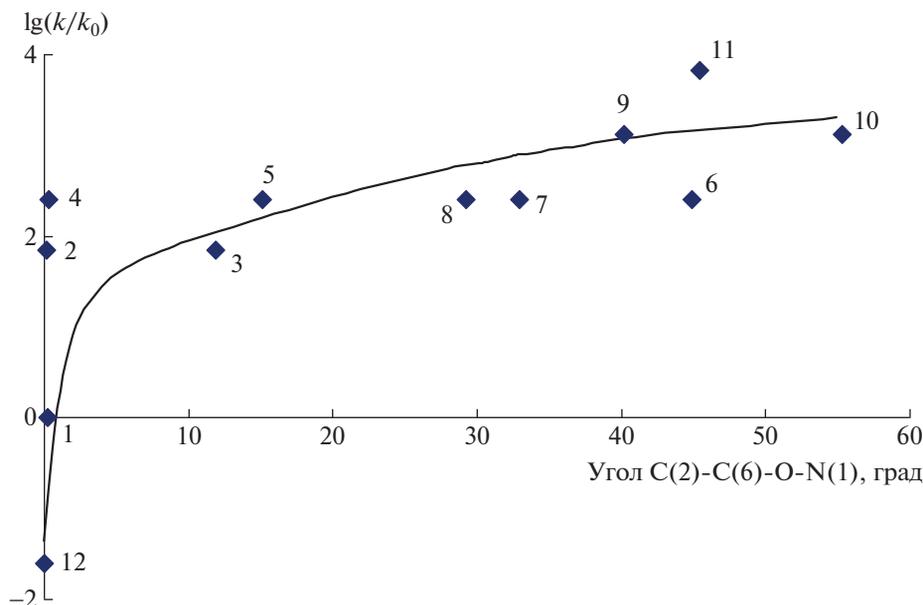


Рис. 3. Зависимость реакционной способности арилацилазидов от величины двугранного угла C(2)–C(6)–O–N(1) в *син*-конформерах как параметра, характеризующего степень вывода ацилазидной группы из плоскости бензольного кольца под влиянием *орто*-заместителей. Цифры у точек относятся к различным устойчивым изомерам *орто*-замещенных фенилацилазидов 1–6.

ацилазидной группировки из плоскости бензольного кольца, что приводит к снижению энергии активации их перегруппировки по сравнению с некаталитической реакцией. Установлены корреляции между энергией активации перегруппировки комплексов и величиной двугранного угла C(2)–C(6)–O–N(1), аналогичные корреляциям, обусловленным характерным для перегруппировки Курциуса “*орто*-эффектом”.

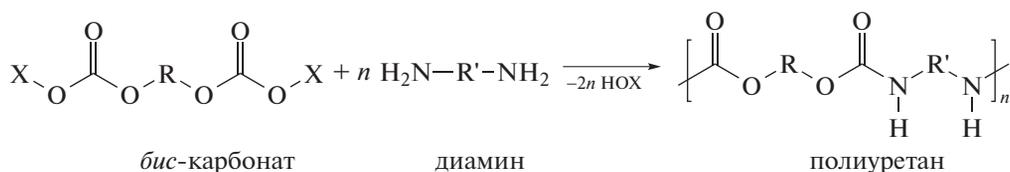
Катализ этой реакции кислотами Льюиса может представлять интерес для регулирования скорости распада ацилазидов в композициях с полиолами. Так, по экспериментальным данным [35] в присутствии эфира BF_3 энергия активации термораспада в инертном *n*-гептане $E = 11$ ккал/моль, тогда как в некаталитической реакции она равна 28 ккал/моль. При необходимости этим можно воспользоваться, чтобы путем изменения температуры регулировать соотношение скоростей образования изоцианата и его расхода в целевом процессе уретанообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования механизмов образования новых уретанов и бесфосгенных изоциана-

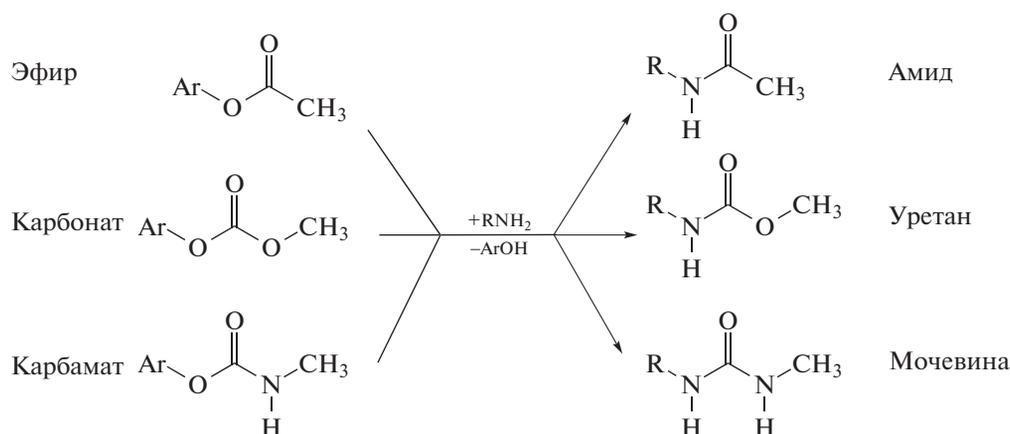
тов могут служить количественной основой разработки соответствующих процессов зеленой химии, так же как и сведения о распределении по функциональности и сравнительной реакционной способности циклокарбонатсодержащих триглицеридов растительных масел как возобновляемого сырья для ПУ. В то же время вне обсуждения остались по крайней мере две проблемы, относящиеся к зеленой химии ПУ.

Первая из них, так называемая активированная поликонденсация — отдельное направление в синтезе полимеров, наиболее детально разработанное R.D. Katsarava [37], совместная работа с которым по механизму аминолиза карбонилсодержащих соединений [38] в известной мере определила в дальнейшем интерес авторов настоящего обзора и к другим реакциям уретанообразования без участия изоцианатов. При активированной поликонденсации ускорение нуклеофильного замещения аминами уходящей группы X (чаще всего X — замещенная в кольце группа Ar) при получении ПУ из *бис*-карбонатов диолов XCOORCOX основана на активации этой группы электроноакцепторными заместителями:



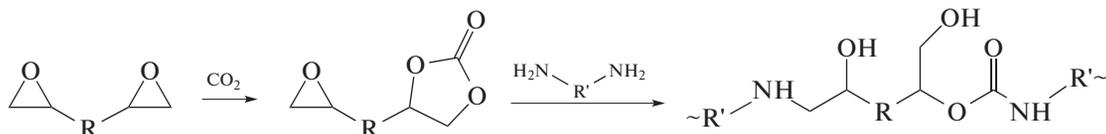
Активированная поликонденсация, как способ получения неизоцианатных ПУ, лишена такого недостатка, как образование аллофанатов и биуретов, приводящих к разветвлению и сшивке цепей при уретанообразовании с участием изоцианатов. Но образование наряду с продуктами поликонденсации замещенных фенолов и необходимость освободиться от них не позволяют,

строго говоря, отнести данный метод синтеза к зеленой химии ПУ. В то же время, используя модельные объекты активированной поликонденсации, оказалось возможным с единых позиций исследовать механизм аминолита эфиров, карбонатов и карбаматов, ведущего к амидам, уретанам и мочевинам соответственно, и специфические эффекты среды в этих реакциях [39, 40]:



Наиболее интересна количественная интерпретация закономерностей катализа аминолита эфиров и карбонатов карбоксильной группой, находящейся на концах цепи ПЭГ различной ММ, позволившая выделить вклад полимерной цепи в катализ и установить зависимость его эффективности от длины цепи полимерного носителя [41].

Вторая проблема, на которую в заключение настоящего обзора следует обратить внимание, относится к малоизученной пока области так называемых гибридных неизоцианатных полиуретанов. Как следует из приведенной ниже реакции



частичная карбонизация диэпоксида (или полиэпоксида в случае окисленных триглицеридов растительных масел) дает эпоксикарбонатсодержащий мономер (или олигомер), аминолит которого приводит к раскрытию эпоксидного и циклокарбонатного циклов, результатом чего является образование гибридных неизоцианатных полиуретанов. Для сшитых полимеров гибридных неизоцианатных полиуретанов характерен синергизм свойств ПУ и отвержденных эпоксидных смол, и в этом отношении они напоминают классические взаимопроникающие ПУ-сетки, но химически связанные друг с другом. На особые свойства гибридных неизоцианатных полиуретанов первыми обратили внимание О.Л. Figovsky с соавторами [42, 43], а совсем недавно уже появились и обзорные статьи на данную тему [44, 45]. Количественных исследований механизма совместного протекания реакций аминолита

эпоксидных и циклокарбонатных групп в процессах образования гибридных неизоцианатных полиуретанов пока нет, и эти новые задачи зеленой химии ПУ еще ждут своего решения.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства образования и науки № 0082-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillet S. // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 535.
2. Rokicki G., Parzuchowski P.G., Mazurek M. // Polym. Adv. Technol. 2015. V. 26. № 7. P. 707.
3. Maisonnette L., Lamazelle O., Rix E., Grau E., Cra-mail H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12407.
4. Nohra B., Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Mouloungui Z. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 10. P. 3771.

5. Blattmann H., Fleischer M., Bähr M., Mülhaupt R. // *Macromol. Rapid Comm.* 2014. V. 35. № 14. P. 1238.
6. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R. // *PU Magazine.* 2013. V. 10. № 4. P. 1.
7. Guan J., Song Y., Lin Y., Yin X., Zuo M., Zhao Y., Tao X., Zheng Q. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 11. P. 6517.
8. Błażek K., Datta J. // *Critical Revs in Environmental Sci. Technol.* 2019. V. 49. № 3. P. 173.
9. Carré C., Ecochard Y., Caillol S., Avérous L. // *ChemSusChem.* 2019. V. 12. № 15. P. 3410.
10. Kothewar M.S., Joshi P.B., Sabnis A.S., Malshe V.C. // *Royal Soc. Chem. Adv.* 2013. V. 3. № 13. P. 4110.
11. Garrison T.F., Kessler M.R. // *Bio-based Plant Oil Polymers and Composites* / Ed. by S.A. Madbouly, C. Zhang, M.R. Kessler. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 37.
12. Tomita H., Sanda F., Endo N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 21. P. 3678.
13. Garipov R.M., Sysoev V.A., Mikheev V.V., Zagidullin A.I., Deberdeev R.Y., Irzhak V.I., Berlin A.A. // *Dokl. Phys. Chem.* 2003. V. 393. № 1. P. 289.
14. Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A. // *Dokl. Chem.* 2011. V. 441 № 4. Pt. 2. P. 355.
15. Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2012. V. 61. № 3. P. 518.
16. Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2014. V. 56. № 2. P. 139.
17. Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 5. P. 497.
18. Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 5. P. 563.
19. Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2020. V. 62. № 5. P. 457.
20. Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. № 5. P. 721.
21. Lambeth R.H., Henderson T.J. // *Polymer.* 2013. V. 54. № 21. P. 5568.
22. Lamarzelle O., Durand P.-L., Wirotius A.-L., Chollet G., Graua E., Cramail H. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 7. P. 1439.
23. Cornille A., Blain M., Auvergne R., Andrioletti B., Boutevin B., Caillol S. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 3. P. 592.
24. Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P. // *React. Kinetics, Mechanism, Catalysis.* 2020. V. 129. № 1. P. 65.
25. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Theor. Chem. Acc.* 2017. V. 136. Art. 95.
26. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2016. V. 65. № 3. P. 631.
27. Levina M.A., Miloslavskii D.G., Pridatchenko M.L., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Gotlib E.M., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2015. V. 57. № 6. P. 584.
28. Levina M.A., Zabalov M.V., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P., Miloslavskii D.G., Pridatchenko M.L. // *Polymer Science B.* 2019. V. 61. № 5. P. 540.
29. Tiger R.P. // *Polymer Science. B.* 2004. T. 46. № 5–6. P. 142.
30. Bardgar B.P., Pandit S.S. // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. P. 3413.
31. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2005. T. 54. № 10. P. 2270.
32. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2007. V. 56. № 1. P. 7.
33. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2012. V. 61. № 9. P. 1694.
34. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2010. V. 962. № 1–3. P. 15.
35. Tiger R.P., Zabalov M.V., Ptitsyna N.V. // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. № 3. P. 377.
36. Liu J., Mandel S., Hadad S.M., Platz M.S. // *J. Org. Chem.* 2004. 69. P. 8583.
37. Katsarava R.D. // *Rus. Chem. Rev.* 1991. V. 60. P. 722.
38. Berlin P.A., Tiger R.P., Filippova I.S., Levina M.A., Dzharidze N.N., Kvartelishvili T.M., Katsarava R.D., Entelis S.G. // *Zhurn. Obshchei Khimii.* 1990. V. 60. № 9. P. 2140.
39. Berlin P.A., Levina M.A., Chirkov Yu.N., Tiger R.P. // *Kinet. Catal.* 1993. V. 34. № 4. P. 640.
40. Levina M.A., Tiger R.P., Ptitsyna N.V., Entelis S.G. // *Polymer Science B.* 1995. V. 40. № 10. P. 1793.
41. Ptitsyna N.V., Tiger R.P., Entelis S.G. // *Polymer Science B.* 1998. V. 40. № 9–10. P. 315.
42. Figovsky O.L. // *Pat.* 6120905 USA. 2000.
43. Figovsky O.L., Shapovalov L.D. // *Macromol. Simp.* 2002. V. 187. P. 325.
44. Ecochard I., Caillol S. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 137. P. 109915.
45. Lambeth R.H. // *Polym. Int.* 2020. V. 8. P. 5.

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ДЕАКТИВАЦИЕЙ ЦЕПИ С УЧАСТИЕМ НИТРОКСИЛОВ И “ЗЕЛЕНАЯ” ХИМИЯ

© 2021 г. М. Ю. Заремский^{а,*}, Н. С. Мелик-Нубаров^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: zaremski@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2021 г.

После доработки 14.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Обзор является первой попыткой рассмотреть применение некоторых принципов “зеленой” химии в радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи с участием нитроксидов. Обсуждаются результаты контролируемого синтеза легко деградируемых полимеров, а также полимеров, полученных в условиях “зеленой” химии методами фото-полимеризации, полимеризации в сверхкритическом диоксиде углерода и полимеризации мономеров из возобновляемого сырья.

DOI: 10.31857/S2308114721020126

ВВЕДЕНИЕ

Общая концепция “зеленой” химии, включающая двенадцать принципов, была впервые сформулирована Р.Т. Anastas и J.C. Warner в 1998 г. в “American Chemical Society” [1, 2]. В дальнейшем эта концепция развивалась и корректировалась, переосмысливалась последовательность ее принципов, однако их основные положения и количество оставались неизменными [3]. Суть этих принципов состояла в следующем.

1. Предотвращение: лучше предотвратить отходы производства, чем их перерабатывать. Количественной мерой данного принципа служит *E*-фактор – отношение веса отходов к весу целевого продукта [4–6]. Его величина меняется в широком диапазоне от 0.1 в нефтепереработке до 100 в фармацевтике. Применительно к синтезу полимеров этот критерий прежде всего означает организацию процесса так, чтобы мономер максимально превращался в полимер [5].

2. “Экономия” атомов: методы синтеза должны быть такими, чтобы исходные вещества максимально входили в продукт. Этот принцип характеризуется показателем АЕ, равным отношению молекулярной массы продукта к сумме молекулярных масс всех исходных веществ [7]. Вторым критерием можно рассматривать как конкретизацию первого. Он подразумевает выбор тех способов синтеза, в которых помимо целевого вещества не было бы никаких побочных продуктов. К примеру, с точки зрения “зеленой” химии для получения полимеров полимеризация предпочтительнее, чем поликонденсация, поскольку в последней обычно кроме полимера образуется

низкомолекулярный продукт. Так, найлон-6, получаемый полимеризацией с раскрытием цикла капролактама, имеет показатель АЕ близкий к 100%, а его аналог найлон-6,6, производимый поликонденсацией, – 91.3% [5].

3. Нетоксичность исходных и конечных веществ: методы синтеза следует выбирать так, чтобы исходные и получаемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды. В полимеризационных процессах этот критерий в большинстве случаев будет выполнен только наполовину. Хотя большинство производимых полимеров безопасны для природы и человека, мономеры, используемые в их синтезе, как правило, токсичны.

4. Дизайн безопасных веществ: новые химические продукты должны обладать необходимыми свойствами, но с меньшей токсичностью. В этом отношении методы контролируемой радикальной полимеризации имеют как плюсы, так и минусы. С одной стороны, именно методы контролируемой радикальной полимеризации – это мощнейший инструмент для получения полимеров и особенно сополимеров заданного строения, в том числе градиентных, мультиблочных с необходимыми свойствами [8–12]. С другой стороны, такие методы используют в основном токсичные контролирующие агенты. В наибольшей степени это относится к полимеризации с переносом атома, приводящей к загрязнению продуктов токсичными солями меди и других тяжелых металлов; в наименьшей – к полимеризации с участием обратимых ингибиторов – нитроксидов.

5. Нетоксичные растворители и вспомогательные вещества: в химическом производстве необ-

ходимо избегать применения растворителей и других вспомогательных веществ, или они должны быть нетоксичны. Применительно к контролируемой радикальной полимеризации это означает, во-первых, поиск нетоксичных контролирующих агентов, и во-вторых, проведение процесса в экологически чистых средах, к которым относятся не только водные растворы, но и ионные жидкости, а также различные водно-дисперсионные среды [5].

6. Минимизация энергетических затрат: химический синтез необходимо проводить при температуре, близкой к комнатной, и при атмосферном давлении. В области контролируемой радикальной полимеризации решение этой задачи направлено в основном на поиск новых контролирующих агентов, способных к осуществлению фотополимеризации.

Стоит отметить, что одна из первых попыток решить проблему минимизации энергетических затрат в полимеризационном синтезе была предпринята советскими химиками-теоретиками еще в 70-х годах прошлого века — была разработана модель непрерывного реактора с использованием саморазогрева реакционной смеси за счет тепла, выделяющегося в экзотермической реакции полимеризации [13].

На самом деле, энергетические затраты собственно на поддержание необходимой температуры полимеризации — это малая часть (<10%) затрат на весь процесс производства [14].

7. Использование возобновляемых ресурсов. Под возобновляемыми ресурсами понимаются сельскохозяйственное сырье и отходы других производств в отличие от нефти, газа и других природных ископаемых. Эта область в синтезе полимеров только недавно начала разрабатываться, хотя ресурс мономеров на основе биосырья достаточно разнообразен [15]. Количественной мерой данного критерия служит углеродный баланс ΔC — разность количества углерода, потребленного из воздуха и выделенного обратно в ходе синтеза и при расходе топлива. Должно выполняться правило $\Delta C \geq 0$.

8. Сокращение промежуточных стадий: использование промежуточных стадий, например, защита реакционноспособных групп и удаление защиты, должно быть минимизировано, так как лишние стадии могут вызывать дополнительное загрязнение окружающей среды. В качестве успешного применения контролируемой радикальной полимеризации для решения данной задачи в обзоре [5] приведен пример синтеза поли-2-гидроксиэтилметакрилата. Ранее для этого применяли живую анионную полимеризацию с переносом группы [16], которая включает две дополнительных стадии — защиту ОН-группы мономера и удаление защиты после полимеризации. Использование полимеризации с переносом атома позволяет получить тот же полимер напрямую из мономера [17].

9. Катализ: лучше применять каталитическое количество веществ, чем стехиометрическое [18]. Под каталитическим подразумевается концентрация 10^{-9} – 10^{-3} моль/л [5]. Однако контролирующие агенты радикальной полимеризации не подходят под этот критерий. Например, галогениды металлов, которые используют в полимеризации с переносом атома, за исключением варианта ARGET ATRP [19], требуется применять в количестве на порядок выше верхней границы указанного интервала для эффективного контроля ММ полимера. Такому критерию удовлетворяют лишь металлоцены и пост-металлоцены, как, например, система Cp_2ZrCl_2 –метилалюмоксан с производительностью до 3 т ПЭ/ч г Zr [20].

10. Дизайн для биodeградации: после использования химические продукты должны легко разлагаться и не накапливаться в окружающей среде. В данном случае, все усилия полимерщиков-синтетиков были и остаются реализуемыми в обратном направлении — создании материалов устойчивых к любому внешнему воздействию. Среди биodeградируемых синтетические полимеры занимают небольшую долю [21]. В “доковидную эпоху” мировое производство полимеров составляло 350 мегатонн в год, из них биodeградируемых немного меньше одной мегатонны [22].

11. Контроль в реальном времени для предотвращения загрязнения: необходимо продолжить разработку аналитических методологий, позволяющих осуществлять мониторинг и контроль в реальном времени в процессе производства во избежание образования опасных веществ.

12. Предотвращение аварий: вещества, используемые в химическом процессе, должны минимизировать вероятность аварии (выброса, взрыва, возгорания). Количественным выражением данного принципа служит параметр, равный количеству потерянных лет жизни на тонну продукта. В полимерном производстве этот показатель не сильно меняется для разных процессов и находится в интервале 0.002–0.005 [23].

Впервые применимость принципов “зеленой” химии к получению полимеров была всесторонне проанализирована в обзорной статье М.А. Dubé и S. Salehpour в 2014 г. [5]. Подводя итоги, авторы сделали вывод, что в выполнении принципов 2, 8, 9, 11 и 12 в полимерном синтезе уже достигнуты большие успехи; решение проблем, обозначенных в 1, 6 и 10, интенсивно разрабатывается; а наибольший потенциал на будущее заложен в принципах 3, 4, 5 и 7.

В настоящее время уже опубликовано несколько обзорных статей, в которых обсуждается применение принципов “зеленой” химии в процессах контролируемой радикальной полимеризации. Большая часть из них относится к полимеризации с переносом атома — как самому “грязному”, с точки зрения “зеленой” химии, методу

контролируемой полимеризации. Надо заметить, что первая обзорная статья в этой области появилась на несколько лет раньше [24], чем упомянутая выше. Естественно, основное внимание было уделено уменьшению содержания остатков катализаторов — солей меди — в полимерах, получаемых с помощью полимеризации с переносом атома, а также поиску альтернативных катализаторов переноса атома на основе железа или неметаллических соединений [25–30]. Известны обзоры, затрагивающие проблемы “зеленой” химии в процессах с обратимой и вырожденной передачей цепи [31–33]. В качестве “зеленого” направления в контролируемой радикальной полимеризации особо выделяется фотополимеризация как подход, который позволяет не только снизить энергетические затраты, но и в ряде случаев заменить токсичные контролирурующие агенты на нетоксичные, а также избавиться от инициатора [24, 27, 31].

Насколько известно, подобного рода обзоры в области контролируемой полимеризации с участием нитроксидов в качестве контролирующих агентов до сих пор отсутствуют. Поэтому настоящую работу следует рассматривать как первую попытку проанализировать процессы радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования с точки зрения подходов “зеленой” химии.

Привлекательность нитроксильных радикалов для контролируемого синтеза полимеров относительно принципов “зеленой” химии характеризуется их низкой токсичностью. Биологические эффекты нитроксидов определяются тем, что свободные радикалы отчасти имитируют активность фермента супероксиддисмутазы (СОД) [34]. Данный фермент восстанавливает супероксид анион-радикала ($OO^{\bullet-}$), являющийся одним из наиболее опасных активных форм кислорода, образующегося в митохондриях в процессе клеточного дыхания. При этом формируется существенно менее сильный окислитель — пероксид водорода. В клетке нитроксильные радикалы легко восстанавливаются до соответствующих гидроксиламинов под действием супероксида, глутатиона или аскорбиновой кислоты [35–37]. Вследствие чего нитроксиды проявляют ярко выраженные антиоксидантные и радиопротекторные свойства [38, 39] и препятствуют развитию воспаления сосудов

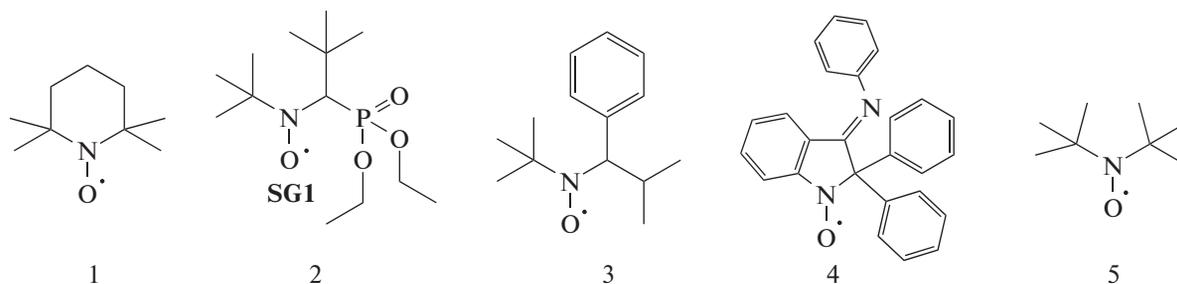
глаза [40]. В ряде работ отмечается противоопухолевая активность нитроксильных радикалов [41, 42].

Наличие неспаренного электрона позволяет использовать нитроксильные радикалы в медицине в исследованиях МРТ в качестве контрастирующих агентов, ускоряющих спиновую релаксацию, таким образом усиливая сигнал и увеличивая разрешение [43, 44].

Цитотоксичность нитроксидов, проявляемая на культурах клеток, регистрируется лишь в миллимолярных концентрациях, причем пятичленные циклические нитроксильные радикалы более токсичны, чем шестичленные производные ТЕМПО [45]. Показано, что в миллимолярных концентрациях нитроксиды демонстрируют мутагенные свойства, однако такие концентрации практически никогда не достигаются при исследовании биологических эффектов полимеров, синтезированных с помощью полимеризации с их участием [46]. Полимеры, полученные данным методом, не проявляют заметной цитотоксичности при концентрациях порядка 1 мг/мл [47]. Поэтому данный метод контролируемой радикальной полимеризации в наибольшей степени отвечает принципам “зеленой” химии.

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С УЧАСТИЕМ НИТРОКСИДОВ

Полимеризация по механизму обратимого ингибирования с участием нитроксидов основана на обратимом захвате ими радикалов роста. Один из существенных недостатков данного метода состоит в необходимости поддержания высокой температуры [48–50]. Для большинства широко используемых нитроксидов: ТЕМПО (**1**), *N*-*temp*-бутил-*N*-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)]нитроксид (SG-1, **2**), *temp*-бутил-1-фенил-2-метилпропилнитроксид (ТФИН, **3**), 2,2-дифенил-3-фенилимино-2,3-дигидроиндол-1-илоксид (**4**) и ди-*temp*-бутилнитроксид (**5**) необходима температура полимеризации 100–130°C. Даже для более эффективных агентов, таких как имидазолиновые нитроксиды и SG-1, механизм обратимого ингибирования реализуется выше 70–80°C. Поэтому поиск нитроксидов, “работающих” при низких значениях температуры остается актуальной задачей [51–54]:



Однако, как отмечалось выше, понижение температуры реакции считается не очень эффективным приемом для осуществления 6-го принципа “зеленой” химии — уменьшения энергетических затрат, поскольку поддержание температуры реакции — лишь небольшая часть общих технологических затрат производства. В этом отношении, представляет интерес фотополимеризация не столько как метод, позволяющий снизить энергетические затраты, но, что более существенно, — как метод, который может привести к практически полному прекращению протекания основной побочной реакции — реакции диспропорционирования между нитроксидом и радикалом роста, которая не только дает побочные продукты — гидроксил-амины, но и уменьшает общий выход полимера, нарушает контроль ММ и уширяет ММР продукта. Особенно остро эта проблема стоит в полимеризации ММА и других метакриловых мономеров [55, 56].

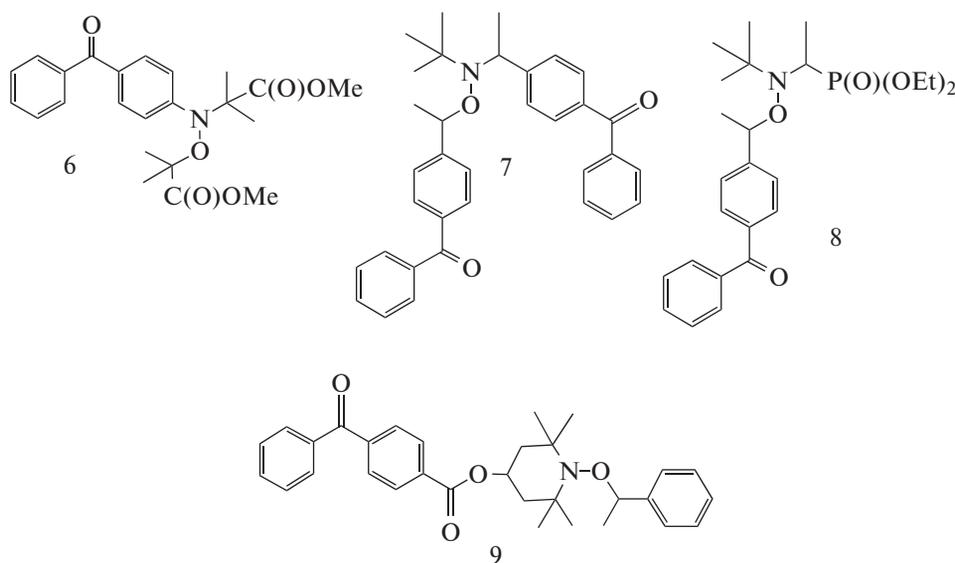
Возможность осуществления фотополимеризации с участием нитроксидов была предсказана за десять лет до ее реализации [57]. Для этого использовали два подхода — введение хромофорной группы в нитроксид [58] и фотосенсибилизацию.

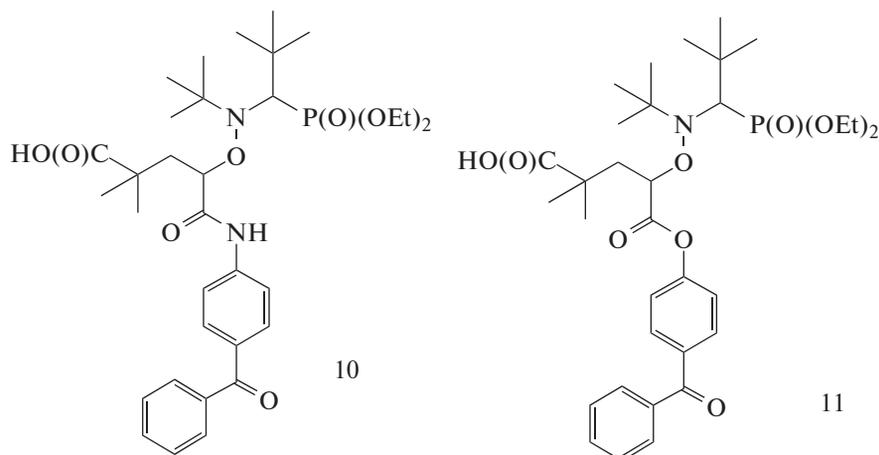
Первые попытки применения фотоактивных алкоксиаминовых инициаторов для контролируемой радикальной полимеризации оказались неудачными. В работе [58] были получены четыре инициатора на основе ТЕМПО: три

соединения содержали бензоилформильную, бензофенонформильную и ксантон-3-илоксиацетную группу в нитроксиде и одно — бензоилбензойную группу в алкильном фрагменте. К сожалению, ни одно из них не инициировало фотополимеризацию стирола, и только алкоксиамин, имеющий в своем составе ксантон-замещенный нитроксид, инициировал полимеризацию ММА по “неживому” механизму однократного инициирования.

Введение более эффективной хинолиновой “антенны” в ТЕМПО, хотя и позволило осуществить фотополимеризацию стирола, но после 2 ч облучения реакционной смеси УФ-светом образовывалось не более 10% ПС с $M_n = 2.7 \times 10^3$ и $D = 1.6$ [59]. С точки зрения контроля ММ, этот нитроксид не оправдал ожиданий и в полимеризации ММА, но он оказался эффективным в стерео-контроле макромолекул: в его присутствии доля синдио-триад в ПММА повышалась с 46 до 60% [60].

Исследование фотодиссоциации шести алкоксиаминовых инициаторов (6–11), содержащих фотоактивную бензофеноновую группу в различных положениях по отношению к связи N–O, методом ЭПР показало, что константа скорости фотолиза прямо пропорциональна интенсивности света и с точностью до порядка пропорциональна коэффициенту экстинкции алкоксиамина [61]:



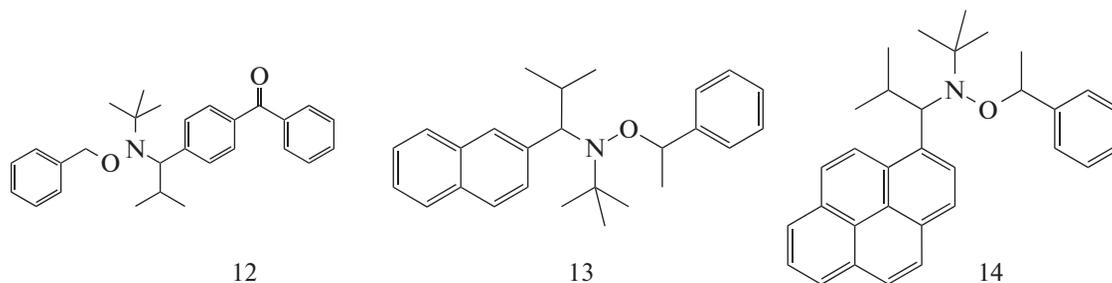


Главным фактором, влияющим на механизм фотолиза, является удаленность хромофорной группы от аминоксильной связи [62]. Если π -система хромофора непосредственно сопряжена с нитроксильной группой (соединение 6), то возможен распад по связям С–О и О–N. Для селективного раскрытия связи С–О наиболее благоприятно нахождение хромофора в α -положении по отношению к нитроксильной группе в инициаторах 7 и 8. При этом наличие второй группы бензофенона в нитроксильном фрагменте 7 не оказывает влияния на фотолиз инициатора. Наименьшей фотоактивностью, как и следовало ожидать, обладают инициаторы 9–11, с удаленной хромофорной группой.

Действительно, алкоксиамин 6, который дает при фотолизе не только нитроксильные, но и алкоксильные и азот-центрированные радикалы, легко иницирует фотополимеризацию бутилакрилата [58, 63]. Скорость процесса вчетверо выше, чем с участием инициатора 9. Конверсия достигает 80% за 8 мин при комнатной температуре. ММ полимера увеличивается с ростом конверсии, но оказывается вдвое выше теоретической, и дисперсность по ММ к концу полимеризации повышается до четырех. Однако такой же неконтро-

лируемый процесс протекает и при фотополимеризации изоборнилакрилата, инициированной алкоксиамином 7, который фотолизуется исключительно с образованием нитроксильных [64]. Заметим, что термоинициированная полимеризация стирола при 120°C под действием алкоксиаминов 7 и 11 протекает в строго контролируемом режиме; в тех же условиях при полимеризации изоборнилакрилата контроль характеристик ММ значительно хуже [64]. В сочетании с триэтиламино соединением 7 работает как хорошо известная редокс-пара бензофенон–амин, инициирующая обычную радикальную полимеризацию [64].

На примере полимеризации бутилакрилата под действием алкоксиамина 12 было показано, что чем выше интенсивность УФ-облучения ($\lambda = 360$ нм), тем выше скорость фотополимеризации, и тем ближе значения ММ к теоретическим; при этом дисперсность продукта изменялась от 1.5 до 2.0 [63]. Стирол в тех же условиях вообще не полимеризовался, а полимеризация ММА прекращалась при 35%-ной конверсии на стадии образования олигомеров. Замена бензофеноновой “антенны” на нафталиновую 13 или пиреновую 14 не привела к улучшению контроля ММ. В последнем случае облучение вели видимым светом:

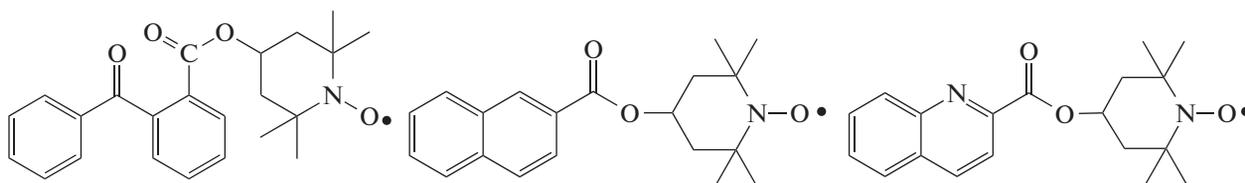


В работе [65] была изучена фотополимеризация ММА под действием бинарной системы,

состоящей как из фотоактивного инициатора, так и фотоактивного нитроксила, взятых в эк-

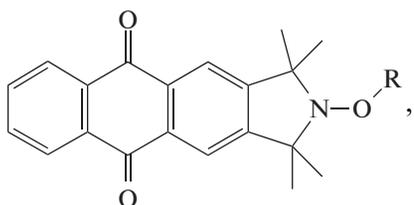
вимальном количестве: 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон и 4-замещенный ТЕМПО.

В качестве последнего использовалось три радикала:



Для всех систем наблюдались близкие значения скорости полимеризации. ММ хотя и увеличивалась в ходе процесса, но была заметно выше теоретической, а дисперсность изменялась от 1.3–1.4 на начальных и средних конверсиях до значений выше 2.0 на глубоких.

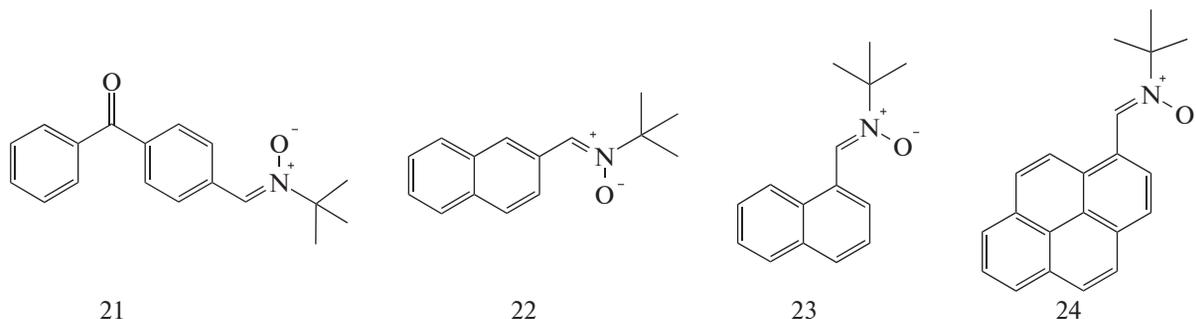
Природа алкильного фрагмента алкоксиаминового фотоинициатора оказывает существенное влияние на его фотолиз. В ряду соединений, содержащих один и тот же изоиндолиновый нитроксильный фрагмент с антрахиноновой “антенной” [66]:



где R – α -метилбензил (**15**), бензил (**16**), пентил (**17**), $\text{HO}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}^\bullet$ (**18**), $(\text{CN})(\text{CH}_3)\text{CH}^\bullet$ (**19**), $\text{EtOC}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet$ (**20**); далеко не все способны распадаться под действием УФ-света. Только три из них – соединения 15, 20 и 16, т.е. низкомолекулярные модели нитроксильных аддуктов ПС и полиэтилметакрилата, диссоциируют на радикалы. Остальные, в том числе модели ПАН (19) и полиметилакрилата (18) были фото-

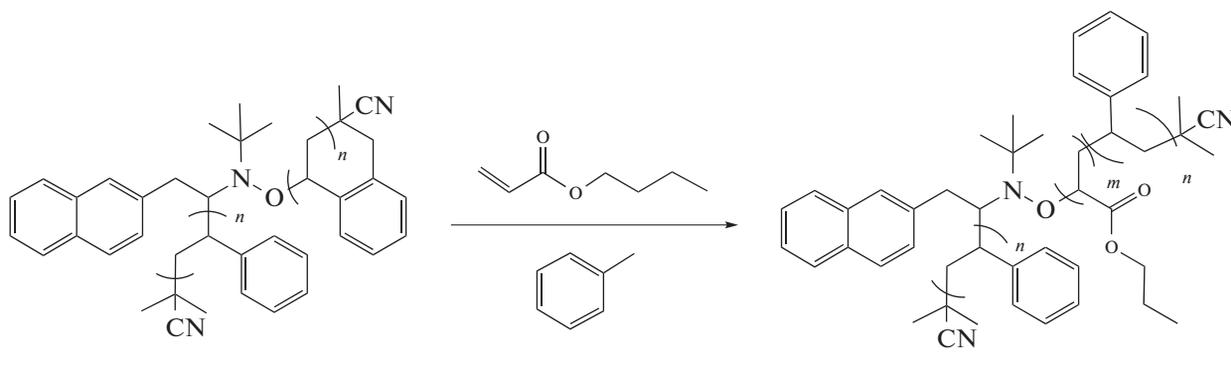
устойчивы в течение 8 ч. Такое же различие было получено и для алкоксиаминов на основе изоиндолинового нитроксила с активной нафтильной “антенной”. Полоса поглощения данной группы сдвинута в коротковолновую область, т.е. в область квантов света с большей энергией. Можно было ожидать, что стирол и алкилметакрилаты будут способны к фотополимеризации под действием фотоактивных производных этого нитроксила, а алкилакрилаты и акрилонитрил – нет. На практике оказалось, что ни стирол, ни бутилакрилат вообще не полимеризуются при УФ-облучении в присутствии соединения 15 и его нафтилзамещенного аналога. Заметим, что в работе [67] синтезировано более тридцати различных изоиндолиновых алкоксиаминов, содержащих бензофеноновую, флуореноновую, антрахиноновую, нафтильную, антраценильную и другие группы, и изучена фотохимия; однако сведения об их применении в фотополимеризации, насколько известно, ограничиваются лишь несколькими, перечисленными выше.

Неэффективной оказалась попытка осуществить фотополимеризацию с использованием фотоактивных макронитроксилов, которые получают при полимеризации *in situ* из нитронов с бензофеноновой (**21**), нафталиновой (**22** и **23**) и пиреновой “антенной” (**24**) [63, 66]:



Полученные термической полимеризацией макроинициаторы ПС под действием систем ДАК-21 при 125°C и ДАК-22, ДАК-23 при 60°C, содержащие фо-

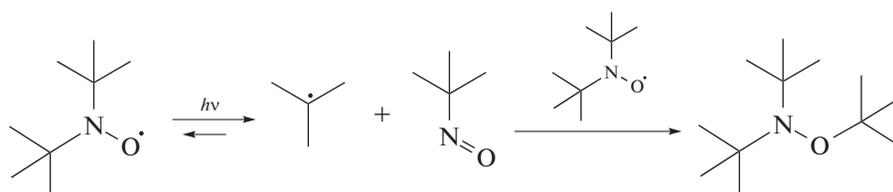
тоактивную группу внутри цепи, работали как однократные фотоинициаторы полимеризации бутилакрилата с образованием блок-сополимера типа АВА:



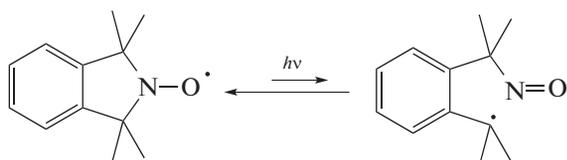
Продукты содержали большое количество непрореагировавшего ПС. По механизму однократного фотоиницирования протекала и полимеризация бутилакрилата с участием ПС с бензофеноновой фотоактивной группой внутри цепи, полученного не полимеризационным способом, а по клик-реакции. Полистирол, синтезированный с системой ДАК-24, практически не инициировал фотополимеризацию. Заметим, что перечисленные образцы

ПС аналогично ведут себя и при инициировании термической полимеризации бутилакрилата при 120°C.

Причиной нарушения контролируемого механизма фотополимеризации может быть деструкция ациклических нитроксидов под действием УФ-света. Так, облучение ди-*tert*-бутилнитроксила приводит к формированию нерадикального аддукта [68]:



Напротив, циклические нитроксиды (ТЕМПО, проксил, изоиндолиновые) намного более стабильны, поскольку образующийся при их распаде нитрон легко захватывает находящийся вблизи С-центрированный радикал, что сдвигает равновесие диссоциации влево [69, 70]:



Длительное УФ-облучение ТЕМПО и его производных ведет не к его фотолизу, а к созданию гидроксиламина за счет отщепления нитроксидом протона из окружающей среды [71].

По мнению авторов, главная причина плохого контроля фотополимеризации с участием нитроксидов – низкая скорость реиницирования [66]. Не исключено, что нитроксид, нагруженный фотоантенной обладает и низкой ингибирующей активностью.

В свете изложенного выше, удивительными кажутся результаты китайских ученых [72]. Им

удалось осуществить эмульсионную фотополимеризацию ММА под действием обычного нитроксидов – 4-гидрокси-ТЕМПО и фотоинициатора Irgacure-184 при комнатной температуре. Несмотря на то что ни нитроксид, ни полимер не содержали хромофорных групп, авторы наблюдали линейный рост M_n полимера с конверсией и $D = 1.27-1.36$. К сожалению, механизм фотореиницирования не обсуждается.

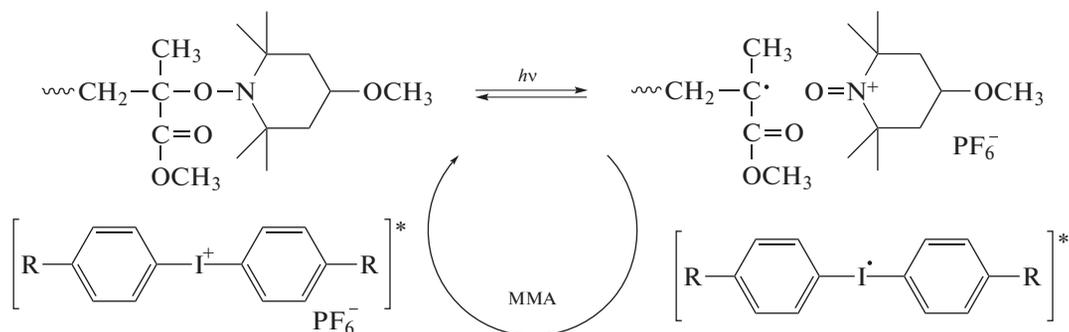
Второе направление – фотополимеризация с участием фотосенсибилизаторов – наиболее подробно было изучено в цикле трудов Е. Yoshida [73] на примере полимеризации ММА, инициированной азоинициатором в присутствии 4-метокси-ТЕМПО и ряда катионных фотоинициаторов. Примером последнего служил бис-(алкилфенил)иодонийгексафторфосфат (алкил = C₁₀–C₁₄), который добавляли в количестве сопоставимом с нитроксидом. Первоначально предполагали, что эти соединения работают как фотокислотные генераторы в катионной полимеризации [74], но позже был доказан типичный радикальный фотосенсибилизационный механизм [75]. С введением соли диарилиодония скорость полимеризации и ММ полимера возрастали, при этом сильно

уширялось ММР ($D \sim 3.2$). Сам сенсибилизатор в состав макромолекулы не входил: по данным спектроскопии ЯМР ^1H , полимер содержал на концах цепи осколок азоинициатора и нитроксил. При этом кинетика процесса подчинялась закону первого порядка по концентрации мономера, а M_n полимера линейно росла с конверсией.

Природа азоинициатора не оказывала значимого влияния на выход и молекулярно-массовые характеристики ПММА, которые определялись лишь мольным соотношением инициатор : нит-

роксил [76]. При эквивалентном соотношении полимеризация протекала количественно за 3 ч с образованием полимера с $M = (30-40) \times 10^3$ и $D > 3$. При двукратном избытке метокси-ТЕМПО выход и ММ уменьшались в 2–3 раза, а дисперсия понижалась до 1.5–1.7.

Автором был предложен катион-радикальный механизм фотореиницирования полимеризации, включающий равновесие между полимер-нитроксильным аддуктом, радикалом роста ММА и катионом 4-метокси-ТЕМПО:



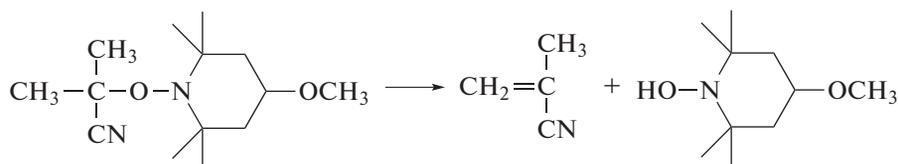
В пользу данного механизма свидетельствует тот факт, что при добавлении в систему трифениламина – вещества, разлагающего катионную форму нитроксила, фотополимеризация становилась неконтролируемой [75].

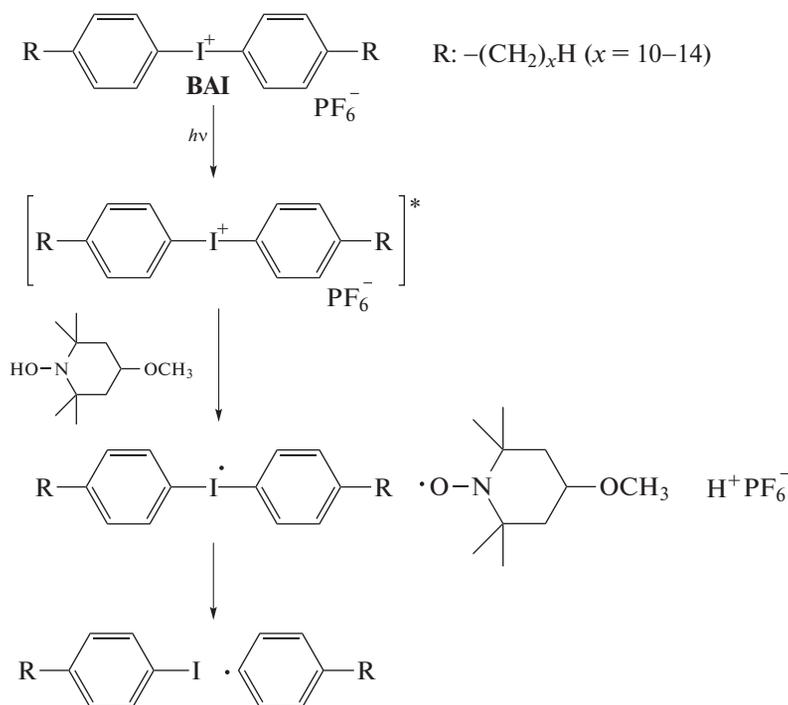
Аналогично вели себя и другие катионные фотоинициаторы – различные соли триарилсульфония, (η^6 -бензол)(η^5 -циклопентадиенил) $\text{Fe}(\text{II})$ гексафторфосфат [77, 78]. “Живой” механизм фотополимеризации ММА наблюдался и при замене 4-метокси-ТЕМПО на макронитроксил 4-(поли-ТГФ)–ТЕМПО [79].

Сообщалось о возможности использования данных систем для осуществления фотополимеризации ММА в ацетонитриле [77], а также дисперсионной полимеризации в среде метанол–вода [80]. Хотя в обоих случаях “живой” механизм полимеризации нарушался.

Аналогично протекала фотополимеризация глицидилметакрилата под действием трифлата (4-*tert*-бутилфенил)дифенилсульфония с участием нитроксила. В ходе реакции происходило раскрытие только двойных связей $\text{C}=\text{C}$ мономера, но не эпоксицикла. Это доказывает радикальный механизм фотополимеризации [81].

Любопытно, когда в тех же условиях бинарную систему *азо*-инициатор–4-метокси-ТЕМПО заменяли на алкоксиаминовый инициатор 1-(циано-1-метилэтокси)-4-метокси-2,2,6,6-тетерметилпиперидин – аддукт осколка ДАК с тем же нитроксильным – контроль ММ полимера заметно уменьшился, а ММР уширилось [82]. При этом принципиально менялся механизм фотоиницирования полимеризации: соль иодония сама становилась инициатором, о чем свидетельствует наличие концевых фенильных групп в ПММА. Автором был предложен следующий механизм фотоиницирования [73]:





Таким образом, фотополимеризация хотя и позволяет осуществить полимеризацию с участием нитроксидов в более мягких условиях, но по степени контроля молекулярно-массовых характеристик она значительно уступает традиционной высокотемпературной. Тем не менее именно этот процесс уже активно применяется для получения люминисцентных покрытий, лазерной фотопечати и синтеза функциональных полимерных мультислоев на поверхности кремневых пластин [83–86]. Продолжаются и теоретические работы в этом направлении [87].

ДИСПЕРСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Радикальная полимеризация в различных водно-дисперсионных средах (эмульсионная, микро- и мини-эмульсионная, суспензионная, осадительная) рассматривается в “зеленой” химии как экологически чистая альтернатива технологических процессов в массе или органических растворителях [24, 33, 88]. Контролируемая радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи (с переносом атома и с нитроксильными радикалами) в гетерогенных условиях отличается особыми кинетическими эффектами, которые влияют на молекулярно-массовые характеристики продуктов [89, 90].

Различные виды дисперсионной полимеризации с участием нитроксидов интенсивно развивались практически сразу после открытия этого процесса. К настоящему времени накоплен

огромный материал в этой области, обобщенный в нескольких обзорах [91–96]. В рамках данной работы мы ограничимся относительно новым и быстро развивающимся в течение последних 15 лет направлением – осадительной и дисперсионной полимеризации с участием нитроксидов в сверхкритическом CO_2 . Именно полимеризация с участием нитроксидов достигла существенно больших успехов в этой области по сравнению с другими вариантами контролируемой радикальной полимеризации [92].

Для углекислого газа сверхкритическое состояние реализуется в относительно мягких условиях – $T_{\text{СК}} = 31^\circ\text{C}$ и $P_{\text{СК}} = 7.4$ МПа [97]. Этот нетоксичный, недорогой, негорючий и легко удаляющийся растворитель удовлетворяет принципам “зеленой” химии. Он характеризуется на порядок меньшей вязкостью и один–два порядка большей диффузией реагентов в сравнении с обычными органическими средами. Почти все полимеры (за исключением фторированных и силиконовых) в сверхкритическом CO_2 нерастворимы [92]. Поэтому полимеризация в сверхкритическом CO_2 протекает в осадительном режиме.

Наиболее подробно полимеризация в сверхкритическом CO_2 изучена на примере стирола в присутствии нитроксидов разной природы. Первые два патента на получение ПС с участием ТЕМПО в сверхкритическом CO_2 были получены фирмой “Хегох” еще в 1996 г. [98, 99]. Последующие исследования проводились в аналогичных условиях (табл. 1). Полимеризация стирола под действием системы ДАК-SG-1 при 110°C идет до

Таблица 1. Условия полимеризации стирола в сверхкритическом CO₂ и характеристики продукта

Система	w*, %	T, °C	P, МПа	Время, ч	Выход, %	M _n × 10 ⁻³	Đ	Литература
ДАК-ТЕМПО–SO ₂	–	125	26.8	18	–	29.9	1.6	[98]
Vz ₂ O ₂ –ТЕМПО–CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	–	125	26.7	24	86	1.67	1.6	[99]
ДАК-SG-1	60	110	42	48	95	19.1	1.45	[100]
	70	110	30 ± 5	–	82	23.8	1.36	[101, 102]
ДАК-ТФИН	70	110	30 ± 5	–	29	16.0	1.26	[101, 102]
соединение 25	40	110	30	61	39	20.0	1.29	[103]
соединение 26	–	–	–	69	38	19.5	1.32	–

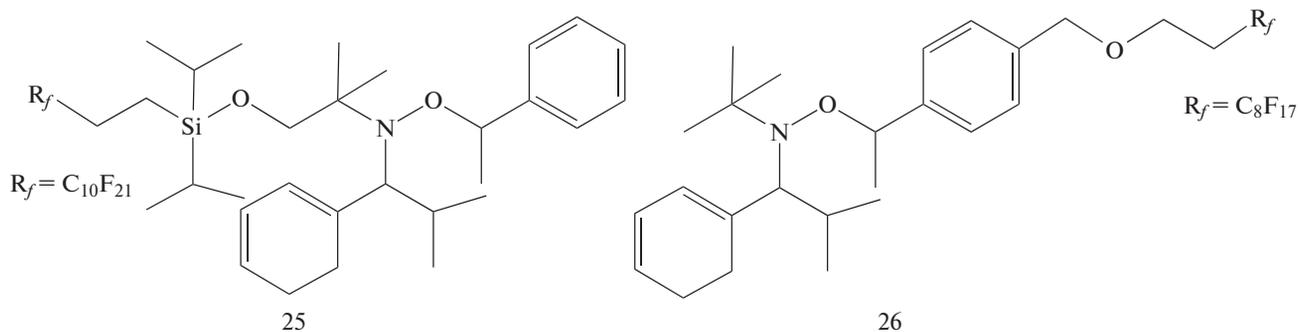
*Массовая доля мономера.

предельных конверсий; M_n нелинейно растет с конверсией, но Đ изменяется от 1.12 до 1.35 [100]. По молекулярно-массовым характеристикам ПС, полученный осадительной полимеризацией в сверхкритическом CO₂, практически не отличается от полимера, синтезированного в тех же условиях в массе или в толуольном растворе при атмосферном давлении. Более того, при высоком содержании мономера (70 мас. %) его дисперсность даже ниже, чем у полученного в гомогенных условиях. Однако скорость осадительного процесса медленнее, чем в массе в 1.6 раза.

При замене нитроксила SG-1 на ТФИН скорость полимеризации в сверхкритическом CO₂ понижалась примерно вдвое, ММ полимера возрастала и ММР уширялось [101]. Для достижения

хорошего контроля ММ в сверхкритическом CO₂ требовалось не менее двукратного избытка SG-1 и 3.3-кратного избытка ТФИН по отношению к ДАК. ММР полистирола, полученного с участием SG-1, не зависит от концентрации мономера, а с участием ТФИН – в 40%-ном растворе мономера ММР было уже, чем в 70%-ном. Такие отличия авторы связывали с разной растворимостью полярного SG-1 и неполярного ТФИН в сверхкритическом CO₂ и стироле [102].

С целью увеличить растворимость нитроксила в сверхкритическом CO₂ (и соответственно повысить контроль ММ) недавно были синтезированы новые алкоксиаминовые инициаторы для осадительной полимеризации стирола, содержащие перфторалкильные группы [103]:



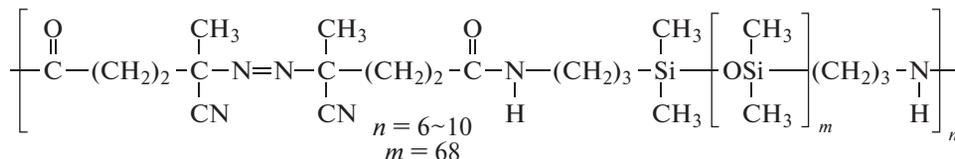
Однако скорость полимеризации оказалась ниже, чем с участием SG-1 или ТФИН. Молекулярно-массовые характеристики ПС не зависели от положения фторированной группы: в алкильном фрагменте инициатора или в нитроксиле (табл. 1) [104].

Интересно, что, когда в качестве инициаторов использовались полимерные алкоксиамины, содержащие аналогичные перфторалкилакрилатные заместители, полимеризация стирола вообще не шла.

В литературе описана осадительная полимеризация *трет*-бутилакрилата и диметилакриламида с участием нитроксилов в сверхкритическом CO₂ [105]. Полимеризация первого мономера под действием системы ДАК-SG-1 (50 мас. %, 118°C, 30 МПа) протекает по механизму обратимого ингибирования: M_n линейно растет при увеличении конверсии и Đ составляет 1.3–1.7. Для второго мономера также наблюдается “живой” механизм полимеризации (20 мас. %, 120°C, 30 МПа). В обоих случаях необходим трехкратный избыток нитроксила по отношению к инициатору; доля

“живых” цепей к концу процесса составляла 82%. Оба полимера способны реинициировать полимеризацию стирола с образованием блок-сополимеров [106].

Дисперсионную полимеризацию в сверхкритическом CO_2 обычно осуществляют в присутствии амфифильного блок-сополимера; CO_2 -фильным блоком чаще всего служит полидимер-



По мере распада азо-групп ПДМС инициирует полимеризацию, превращаясь при этом в блок-сополимер, стабилизирующий дисперсию. Полимеризацию стирола проводили под действием системы VPS-0501/SG-1 (или ТЕМПО) при 100°C и давлении 42 МПа. В обеих системах конверсия была ниже 20%, а ММР – бимодальное. Последнее объясняли образованием двух типов блок-сополимера ПС–блок–ПДМС и ПС–блок–ПДМС–блок–ПС.

Чтобы осуществить контролируемую дисперсионную полимеризацию использовали несколько приемов: уменьшали концентрацию ПДМС с 20 до 1.5% и основное инициирование осуществляли с помощью ДАК; увеличивали отношение SG-1 к ДАК до 3.5; предварительно частично разлагали ПДМС, понижая число азо-групп в цепи до двух. В результате удалось получить блок-сополимер с выходом 90%, $M_n = 5 \times 10^4$ и $\bar{D} = 1.6$. При всех условиях наблюдали образование частиц неправильной формы с широким распределением по размерам.

Для полимера с унимодальным ММР в качестве стабилизатора брали полимер, получаемый дисперсионной полимеризацией с участием нитроксидов. Так, триблок-сополимер SG-1–ПС–блок–ПДМС–блок–ПС–SG-1, образующийся по методике, описанной выше, применяли в качестве инициатора–стабилизатора в полимеризации стирола в сверхкритическом CO_2 [107]. Но и в этом случае наблюдали бимодальное ММР, что связывали с примесью монофункционального инициатора в блок-сополимере.

Полистирол с унимодальным ММР и $\bar{D} \sim 1.3$ удалось получить, используя диблок-сополимер ПДМС–ПС–SG-1, который синтезировали полимеризацией с переносом атома с последующим радикальным замещением концевой группы Вг на SG-1 [109]. Прослеживалось образование сферических частиц со средним диаметром 132 нм. Похожие результаты получили и в присутствии

тилсилоксан. Наиболее подробно изучена дисперсионная полимеризация стирола под действием SG-1 [107–109].

В первом опыте дисперсионной полимеризации стирола с участием нитроксидов был использован “инициатор–стабилизатор”, в качестве которого применяли ПДМС VPS-0501, содержащий 6–10 азо-групп в цепи [107]:

коммерчески доступного стабилизатора ПДМС–блок–ПММА (42 МПа, 110°C , 40%) [108].

Подход “инициатор–стабилизатор” оказался эффективным в дисперсионной сополимеризации ММА с 9% стирола в сверхкритическом CO_2 (30 МПа, 70°C) [110]. Стабилизатором служил макроинициатор полигептадекафтордецилакрилат с концевой группой SG-1. Выход сополимера составил около 90%, M_n близка к теоретической и $\bar{D} = 1.26-1.31$. Были получены сферические частицы с узким распределением по размерам 16 ± 2 мкм.

С помощью дисперсионной полимеризации с участием ТЕМПО представлен блок-сополимер ПС–блок–полибутилакрилат [111]. В качестве стабилизаторов синтезировали различные блок-сополимеры ПДМС–блок–ПС и поли(3,3,4,4,5,5,6,6,7,8,8,8-додекафтор-7-(трифторметил)октилметакрилат)–блок–ПС. Лучший контроль ММ наблюдали при использовании фторированного сополимера.

Для мономеров, плохо растворимых в сверхкритическом CO_2 , описана полимеризация в обратной суспензии [106, 112, 113]. Так, полимеризацию *N*-изопропилакриламида (НИПАМ) проводят при давлении 27–30 МПа, температуре 120°C и концентрации мономера 10 мас. % в присутствии ДАК и SG-1. В этих условиях НИПАМ плавится и образует капли суспензии в сверхкритическом CO_2 . В этих условиях достигается практически полное превращение мономера, M_n полимера линейно растет с конверсией и \bar{D} изменяется от 1.3–1.4 в начале процесса до 2.0 на глубоких конверсиях. При последовательной полимеризации мономеров получили ряд блок-сополимеров полидиметилакриламид (ПДМА)–блок–ПНИПАМ, поли-*трет*-бутилметакрилат (ПТБА)–блок–ПНИПАМ, полиакриловая кислота–блок–ПНИПАМ и ПС–ПНИПАМ (табл. 2).

В заключение данного раздела отметим практическое применение данного метода, направленное на синтез привитых сополимеров меди-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных в сверхкритическом CO_2 с участием нитроксила SG-1 [113]

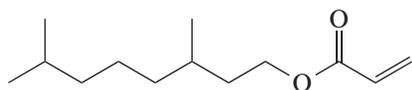
Блок-сополимер*	$M_n, 10^3$	\bar{D}
ПДМА ₅₈ –ПНИПАМ ₈₂	13.4	1.5
ПДМА ₅₈ –ПНИПАМ ₁₁₇	21.4	1.6
ПДМА ₅₈ –ПНИПАМ ₂₁₇	29.2	2.1
ПТБА ₆₂ –ПНИПАМ ₈₁	20.6	1.4
ПТБА ₆₂ –ПНИПАМ ₁₉₂	30.7	1.3
ПТБА ₆₂ –ПНИПАМ ₂₅₄	34.6	1.3
ПС ₆₂ –ПНИПАМ ₂₆₆	34.2	1.5

*Индекс означает степень полимеризации блока

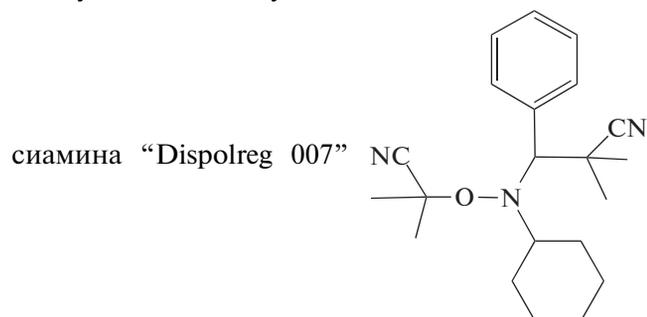
цинского назначения [114]. Для чего прививали сополимер стирол–малеиновый ангидрид на высокомолекулярный хитозан в сверхкритическом CO_2 . Сначала путем химической модификации хитозана замещали 19% групп OH на 4-гидроксигруппы ТЕМПО. Затем модифицированный хитозан инициировал привитую дисперсионную сополимеризацию стирола и малеинового ангидрида.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Как уже отмечалось выше, полимеризация мономеров, вырабатываемых из возобновляемого



в толуоле и миниэмульсии под действием алкок-



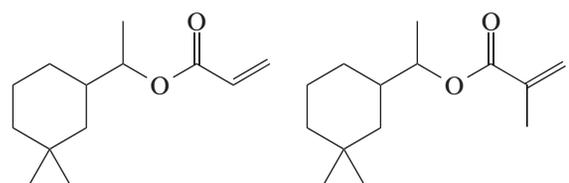
[122]. Полимеризация протекает до глубоких значений конверсии при 97°C . Контролируемый режим реализуется до степени полимеризации $P_n = 200$ при синтезе в растворе и $P_n = 500$ в миниэмульсии с дисперсностью $\bar{D} = 1.2\text{--}1.4$.

При последовательной полимеризации указанных метакрилатов получены блок-сополимеры типа “мягкий–жесткий” с $M_n = (7\text{--}12) \times 10^4$, в которых эластичным блоком служило политетра-

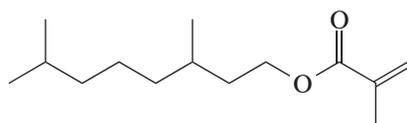
природного сырья (как правило, растительного происхождения), рассматривается как одно из перспективных направлений в “зеленой” химии. В основном это мономеры для поликонденсации или ионной полимеризации с раскрытием цикла [115]; реже – для катионной и контролируемой радикальной полимеризации [116, 117].

Виниловые соединения биопроисхождения напрямую в контролируемой радикальной полимеризации используются крайне редко. Чаще всего специалисты находят компромиссное решение в виде мономеров, производимых химической модификацией биологического сырья, например производных итаконовой кислоты, (мет)акриловых эфиров терпенов, которые опробовали в полимеризации с переносом атома и процессах с обратимой передачей цепи [115, 118–121].

Описан контролируемый синтез полимеров из терпеновых производных – цикладемолакрилата и метакрилата:



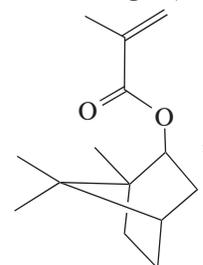
а также тетрагидрогераниолакрилата и метакрилата:



гидрогераниоловое производное, а стеклообразным – полицикладемоловое производное [122].

Другой пример мономеров, синтезированных химической модификацией природного сырья, –

изоборнилметакрилат (ИБМА):



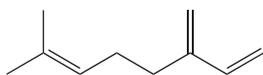
получаемый из камфена и метакриловой кислоты, а также С-13–МА – смесь алкилметакрилатов со средним числом атомов углерода в алкильной группе 13. Их полимеризация и сополимеризация в толуольном растворе при $90\text{--}110^\circ\text{C}$, инициированная алкоксаминном “Dispolreg 007”, протекает с неполной конверсией (<80%), что авторы связывали с высокой вязкостью полимеризата

[123]. В тех же условиях полимеризация в мини-эмульсии происходит практически количественно. Однако ММ в обоих случаях превышала теоретическую в несколько раз, а \bar{D} составляла 1.39–1.66 при полимеризации в растворе и 1.50–1.73 в миниэмульсии. Аналогично происходила и тройная сополимеризация указанных мономеров с метакрилоил-силескквиоксаном [124]. Последовательная полимеризация мономеров позволяет получить из них блок- и градиентные сополимеры.

Миниэмульсионная блок-сополимеризация ИБМА и С-13–МА, инициированная макроинициатором – сополимером олигоэтиленгликольметакрилата с акрилонитрилом с концевой группой SG-1, также протекает по механизму обратимого ингибирования и сопровождается линейным ростом M_n продукта с конверсией, но \bar{D} близка к двум [125].

Сравнительное исследование сополимеризации метилциннамата (метилового эфира коричной кислоты) под действием различных типов контролирующих агентов радикальной полимеризации – RuCpCl(PPh₃)₂ (полимеризация с переносом атома), 2-циан-2-пропилэтилтретиокарбоната (полимеризация с обратимой передачей цепи) и нитроксила ТФИН – показало возможность контроля во всех системах. Самопроизвольное как 1,2-дизамещенное виниловое соединение в гомополимеризацию не вступает, но легко сополимеризуется как со стиролом, так и с метилакрилатом. Во всех случаях рост цепи идет региоселективно путем атаки стирольного или акрилатного радикала по атому углерода, ближайшему к эфирному атому углерода метилциннамата, с образованием радикала роста стирола. Для указанных систем M_n линейно растет с конверсией и $\bar{D} = 1.05–1.20$ при сополимеризации со стиролом и $\bar{D} = 1.2–1.4$ – с метилакрилатом.

По механизму обратимого ингибирования с участием нитроксидов могут полимеризоваться и немодифицированные терпены – высокоактивные диены, такие как β -мирцен (7-метил-3-метил-окта-1,6-диен) [126–128] – компонент эфирных масел лавра, иланг-иланга, дикого тимьяна, лимонника и можжевельника. Продукт его полимеризации ценен как низкотемпературный эластомер с температурой стеклования -75°C [129]:

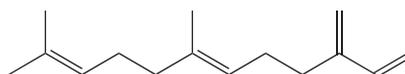


Полимеризация β -мирцена под действием алкоксиаминового инициатора на основе SG-1 (“Bloc Builder”) протекает до 70%-ной конверсии за 200–400 мин [126]. Скорость реакции подчиняется закону первого порядка по мономеру, M_n продукта линейно растет с конверсией, а \bar{D} близка к значению 1.2. Произведение константы ско-

рости роста k_p на константу равновесия K между “спящими” и растущими цепями характеризует “живость” процесса и по порядку величины $k_p K = 4.3 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ отвечает значению, наблюдаемому при контролируемой полимеризации стирола. В тех же условиях β -мирцен легко сополимеризуется в контролируемом режиме со стиролом, образуя блок- и статистические сополимеры. В последнем случае его активность почти на порядок выше, чем у стирола ($r_1 = 1.88 \pm 0.12$, $r_2 = 0.25 \pm 0.04$).

При сополимеризации β -мирцена с ИБМА под действием макроинициатора типа “Bloc Builder” на основе SG-1 при 100°C синтезируются градиентные сополимеры [127]. Активность β -мирцена выше, чем у ИБМА на два порядка ($r_1 = 1.90–2.16$, $r_2 = 0.02–0.07$), поэтому в ходе полимеризации формируются макромолекулы, “голова” которых обогащена терпеном, а “хвост” метакрилатом. Сам ИБМА в тех же условиях по механизму обратимого ингибирования не полимеризуется, поэтому его сополимеризация с мирценом происходит в затухающем режиме. Подробно контролируемый синтез статистических сополимеров с участием β -мирцена и указанного макроинициатора описан в диссертационной работе [128]. Интересно, что все синтезированные сополимеры имеют узкое ММР с ММ значительно ниже теоретической (табл. 3).

Похожим образом ведет себя другой, близкий по строению терпеновый 1,3-диен-фарнезен [130]:



Его сополимеризация с глицидилметакрилатом под действием алкоксиамина типа “Bloc Builder” происходит аналогично сополимеризации β -мирцена с ИБМА. Однако при замене инициатора на “Dispolreg 007” контроль процесса теряется и образуется сополимер с бимодальным ММР.

СИНТЕЗ ЛЕГКО РАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические биodeградируемые или легко гидролизуемые полимеры получают либо поликонденсацией, либо ионной полимеризацией гетероциклов [131–133]. Тем не менее известны несколько подходов, которые позволяют осуществить контролируемый синтез таких полимеров методами контролируемой радикальной полимеризации, подробно описанных в обзорах последних лет [134, 135]. Их можно свести к трем вариантам: внедрение легко деструктируемых звеньев в полимерную цепь, блок- или привитую сополимеризацию с образованием деградируемых блоков, и сшивание полимеров легко разрушаемыми сшивками.

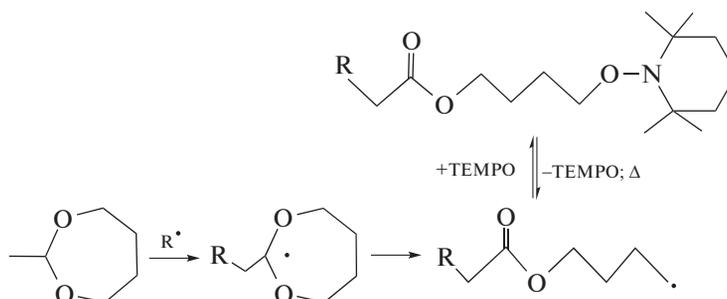
Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики статистических сополимеров β-мирцена [113]

Сомономер (M ₂)	Соотношение мирцен : M ₂	Конверсия, %	M _n × 10 ⁻³	M _{n(теор)} × 10 ⁻³	D
Метилакрилат	1 : 9	46	5.5	29	1.23
<i>трет</i> -Бутилакрилат	1 : 9	65	16.7	40	1.31
<i>трет</i> -Бутилакрилат	3 : 7	66	10.4	43	1.19
Метилметакрилат	1 : 1	85	6.4	39	1.25
Метилметакрилат	1 : 1	59	8.4	30	1.24
Стирол	9 : 1	47/39*	12.6	—	1.25
	7 : 3	41/37*	8.4	—	1.24
	1 : 1	50/45*	11.7	—	1.19
	3 : 7	54/45*	13.9	—	1.24
	1 : 9	84/78*	19.8	—	1.31
Изоборнилметакрилат	9 : 1	86/36*	18.3	—	1.57
	7 : 3	84/32*	10.9	—	1.35
	1 : 1	75/30*	9.4	—	1.28
	3 : 7	78/35*	7.5	—	1.29
	1 : 9	30/67*	5.9	—	1.34

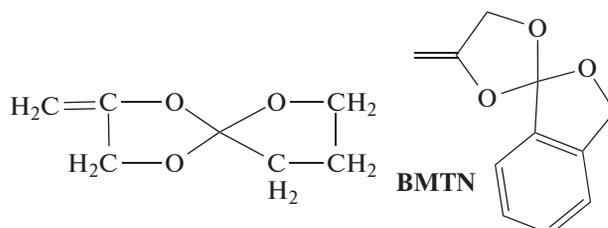
*Конверсия мирцена/сомономера.

Первая идея, которая была предложена для получения легко разлагаемых полимеров с помощью контролируемой полимеризации с участием нитроксидов, заключалась в вовлечении в этот процесс циклических кислородсодержащих виниловых мономеров — кетенацеталей. Надо отметить, что подобного рода синтезы

уже были известны. Например, контролируемая полимеризация с раскрытием цикла 2-метилтен-1,3-диоксепана под действием системы ди-*трет*-бутилпероксид–ТЕМПО при 125°C была описана еще в 1996 г. [136, 137]. Авторы предположили следующий механизм полимеризации:

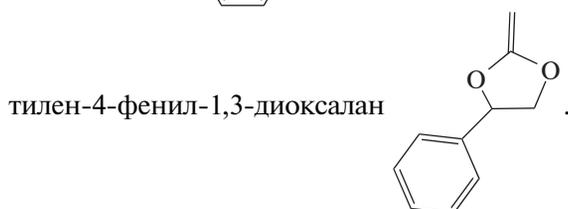
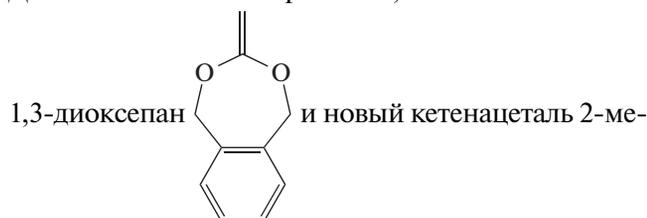


Практически одновременно была описана полимеризация с раскрытием двух циклов 2-метилтен-1,4,6-триоксаспиро [4,4]нонана и 8,9-бензо-2-метилтен-1,4,6-триоксаспиро[4,4]нонана в присутствии ТЕМПО, протекающая по механизму обратимого ингибирования [138, 139]:



Однако никаких исследований разложения полученных полимеров в то время не проводилось.

Целенаправленный синтез разлагаемых полимеров с участием кетенацеталей был осуществлен в серии работ французских ученых [47, 140–143]. Для этого они синтезировали 5,6-бензо-2-метил-



Оказалось, что гомополимеризация этих мономеров, инициированная с помощью макроинициатора типа “Bloc Builder”, при 110–130°C протекает с плохим контролем ММ [140]. Напротив, при радикальной сополимеризации 2-метил-4-фенил-1,3-диоксаланом с ММА в тех же условиях при мольной доле ацетала $\geq 20\%$ M_n сополимера линейно увеличивается с конверсией, а ММР было тем же, чем выше доля ацетала [141]. Соплимер деструктировал в 5%-ной щелочной среде при комнатной температуре в течение 1 ч до степени полимеризации ~ 3 . Аналогичные результаты были получены при бинарной сополимеризации олигоэтиленгликольметакрилата с 2-метил-4-фенил-1,3-диоксаланом, 5,6-бензо-2-метил-1,3-диоксепаном или 2-метил-1,3-диоксепаном [140, 142]. Как сополимеры, так и продукты их деструкции нетоксичны.

Подробно гидролитическая деструкция полученных сополимеров диоксаланом с ММА (диоксалан-*co*-ММА) и олигоэтиленгликольметакрилатом (диоксалан-*co*-ОЭГМА) была изучена в сопоставлении с известными биodeградируемыми полимерами – полилактидом (ПЛ), поликапролактоном (ПКЛ) и сополимером лактида с гликолидом (С-*co*-ЛГ) [134]. Скорость гидролиза в фосфатном буфере (рН 7.4, 37°C) понижается в ряду: С-*co*-ЛГ > ПЛ > диоксалан-*co*-ОЭГМА > ПКЛ > диоксалан-*co*-ММА.

При этом молекулярная масса С-*co*-ЛГ за один месяц уменьшается на 90%, а в случае диоксалан-*co*-ММА она понижается на 15–20% лишь за 1 год. Соплимеры диоксалан-*co*-ММА оказались такими же устойчивыми к биоразложению, как ПММА и олигоэтиленгликольметакрилат, а

степень энзиматического разложения диоксалан-*co*-ОЭГМА под действием *Candida Antartica* составляла 13–15% за одну неделю.

Разработанный подход – контролируемый синтез разлагаемых сополимеров с участием кетенацеталей – применим и для тройных сополимеров [143]. Так, терполимеры ММА–АН–2-метил-4-фенил-1,3-диоксаланом и олигоэтиленгликольметакрилатом–АН–2-метил-4-фенил-1,3-диоксаланом, полученные в тех же условиях и содержащие 40–70 мол. % диоксаланом, легко гидролизуются в щелочной среде.

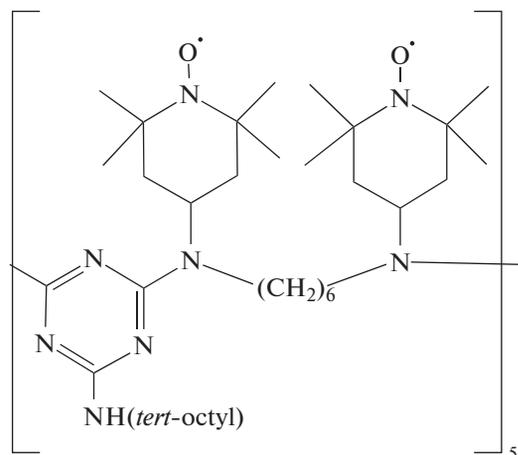
Другой подход к контролируемому синтезу разлагаемых полимеров, который заключается в привитой полимеризации виниловых мономеров на различные полисахариды (целлюлозу, хитозан, крахмал) с участием нитроксидов, кратко изложен в обзоре 2021 г. [144]. Продукты такого синтеза считать разлагаемыми нельзя, поскольку разлагаемой является только полисахаридная часть.

ПОЛИНИТРОКСИЛЫ – КАК КАТАЛИЗАТОРЫ

В заключение приведем несколько примеров катализа с участием полимерных нитроксидов на основе легко доступного ТЕМПО, которые напрямую к полимеризации с участием нитроксидов отношения не имеют, но важны с точки зрения девятого принципа “зеленой” химии.

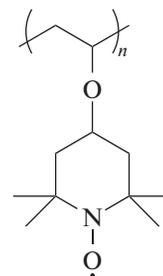
Хорошо известно, что нитроксиды обладают каталитической активностью в реакции окисления спиртов до альдегидов, кетонов и кислот [145]. Главный недостаток этого процесса – необходимость очистки продуктов от стабильных радикалов. Для устранения этого недостатка применяют полимеры, содержащие нитроксильные радикалы в боковых группах (полимерные нитроксиды) [146]. Разумеется, их получают не радикальной, а ионной полимеризацией или химической модификацией.

Первая попытка применить такой полимерный нитроксид – ПС с боковыми радикалами ТЕМПО – вместо низкомолекулярного 4-метокси-ТЕМПО для окисления бензилового спирта была неудачной [147]. Выход бензальдегида не превышал 50% в сравнении со 100% в присутствии 4-метокси-ТЕМПО. Зато весьма успешным было использование продукта окисления коммерчески доступного олигомера “Chimassorb 944” [148]:

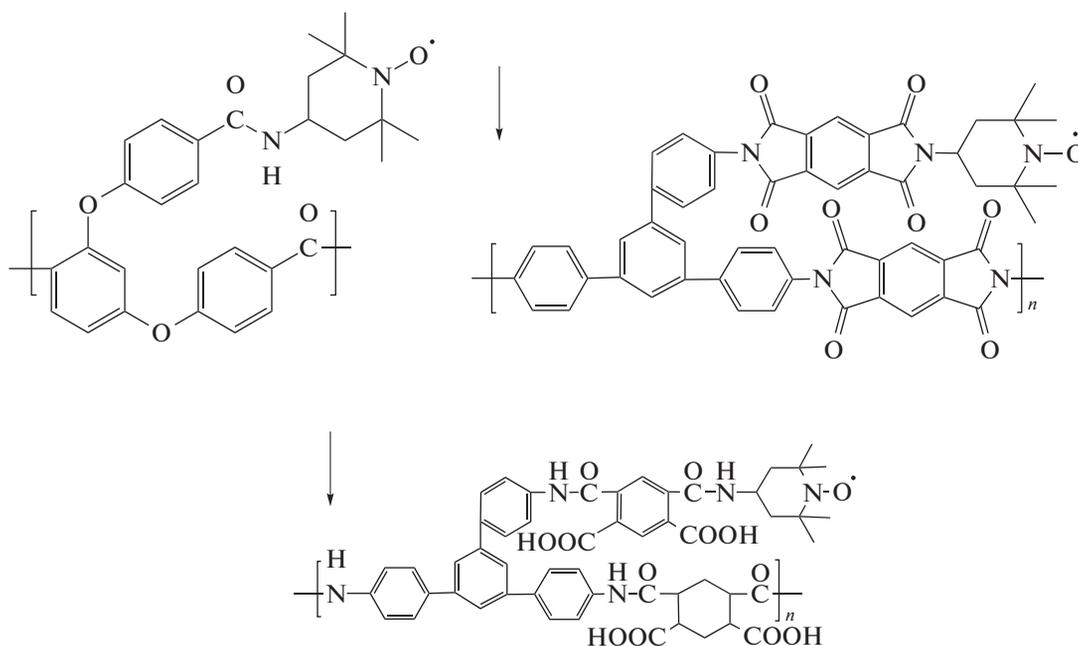


Выход альдегидов и кетонов при окислении двенадцати спиртов под действием гипохлорита натрия с участием этого олигомера был близок к количественному.

Эффективным гетерогенным катализатором окисления бензальдегида до бензойной кислоты, а целлюлозы до полиуроновой кислоты под действием гипохлорита натрия оказался полимер 4-оксивинил-ТЕМПО [149]:



В качестве катализаторов аэробного окисления бензильного спирта были синтезированы новые полиэфиркетоны и полиамиды, функционализированные ТЕМПО [150, 151]:



После шести циклов применения катализаторов их активность составляла 80–100%.

Как показало специальное исследование ПС и полиуретана с боковыми радикалами ТЕМПО в качестве катализаторов в реакции окисления различных спиртов под действием гипохлорита натрия и бис-(ацетоксиодбензола), полимерная природа на каталитическую активность нитроксила не влияет [152]. Никакого “полимерного эффекта”, т.е. увеличения активности катализатора за счет концентрирования каталитических центров на макромолекуле, во всех цитированных работах обнаружить не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контролируемый синтез полимеров методом обратимого ингибирования с участием нитроксидов интенсивно развивается уже почти 30 лет. Это направление стало не только “универсальным лабораторным инструментом” в руках химика-синтетика, позволяющим получать полимеры с необходимыми свойствами, но и вышло на “промышленные рельсы”. Расширяется применение этого метода в производстве адгезивов, покрытий, диспергаторов, компатибилизаторов [94]. Поэтому проблемы “зеленой” химии весьма актуальны и значимы для указанных процессов, хотя особое внимание им стали уделять только в последнее десятилетие.

В настоящем обзоре рассмотрены лишь некоторые, на взгляд авторов, самые актуальные и перспективные способы решения вопросов “зеленой” химии в процессах обратимого ингибирования нитроксилами. Проведенный анализ литературных данных показал, что в области дисперсионной полимеризации в сверхкритическом CO₂ уже получены обнадеживающие результаты контролируемого синтеза полимеров. В фотополимеризации с участием нитроксилов, несмотря на большое количество исследований, желаемой степени контроля достичь пока не удалось. Работ в области контролируемого синтеза полимеров из возобновляемого сырья, а также легко деградируемых полимеров с участием нитроксилов крайне мало. Описаны лишь единичные примеры таких объектов. Однако первые результаты показывают перспективность этих направлений. Именно они, как нам кажется, и заслуживают основного внимания исследователей в ближайшие годы.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений” (Госбюджет № АААА-А21-121011990022-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anastas P.T., Warner J.C.* Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford Univ. Press, 1998. P. 30.
2. *Anastas P.T., Zimmerman J.B.* // *Env. Sci. Technol.* 2003. V. 37. № 5. P. 95.
3. *Green Chemistry: Fundamentals and Applications / Eds by Suresh C. Ameta, Rakshit Ameta.* New York: Apple Acad. Press CRC Press, a Taylor & Francis, 2013. Ch. 3.
4. *Sheldon R.A.* // *Green Chem.* 2007. V. 9. P. 1273.
5. *Dube M.A., Salehpour S.* // *Macromol. React. Eng.* 2014. V. 8. P. 7.
6. *Sheldon R.A.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 1. P. 32.
7. *Trost B.M.* // *Science.* 1991. V. 254. P. 1471.
8. *Matyjaszewski K.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1706441.
9. *Destarac M.* // *Macromol. React. Eng.* 2010. V. 4. P. 165.
10. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. № 12. P. 2021.
11. *Boyer C., Bulmus V., Davis T.P., Ladmira V., Liu J., Perrier S.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 5402.
12. *Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Yakimansky A.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. P. 1248.
13. *Stolin A.M., Merzhanov A.G., Malkin A.Ya.* // *Polym. Eng. Sci.* 1979. V. 19. № 15. P. 1065.
14. *Goikoetxea M., Heijungs R., Barandiaran M.J., Asua J.M.* // *Macromol. React. Eng.* 2008. V. 2. № 1. P. 90.
15. *Gandini A.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 24. P. 9491.
16. *Sogah D.Y., Hertler W.R., Webster O.W., Cohen G.M.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 7. P. 1473.
17. *Robinson K.L., Khan M.A., Banerjee M.V.D., Wang X.S., Armes S.P.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 10. P. 3155.
18. *Sheldon R.A.* // *Chem. Commun.* 2008. V. 29. P. 3352.
19. *Ribelli T.G., Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. 1800616.
20. *Kaminsky W.* // *Macromolecules.* 2012. V. 45. P. 3289.
21. *Song R., Murphy M., Li C., Ting K., Soo C., Zheng Z.* // *Drug Design, Development Therapy.* 2018. V. 12. P. 3117.
22. *Čolnik M., Hrnčič M.K., Škerget M., Knez Ž.* // *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2020. V. 26. № 4. P. 401.
23. *Roes A.L., Patel M.K.* // *Risk Anal.* 2007. V. 27. P. 1311.
24. *Tsarevsky N.V., Matyjaszewski K.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 2270.
25. *Lu C., Wang C., Yu J., Wang J., Chu F.* // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 1854.
26. *Surmacz K., Chmielarz P.* // *Materials.* 2020. V. 13. P. 1717.
27. *Achi N.E., Bakkour Y., Adhami W., Molina J., Penhoat M., Azaroual N., Chausset-Boissarie L., Rolando C.* // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 740.
28. *Hu X., Zhu N., Guo K.* // *Adv. Polym. Technol.* V. 2019. Article ID 7971683.
29. *Dadashi-Silab S., Matyjaszewski K.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 7. P. 1648.
30. *Jablonský M., Škulcová A., Šima J.* // *Molecules.* 2019. V. 24. P. 3978.
31. *Phommalyasack-Lovan J., Chu Y., Boyer C., Xu J.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 6591.
32. *Buss B.L., Miyake G.M.* // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 12. P. 3931.
33. *Semsarilar M., Sébastien Perrier* // *Nature Chem.* 2010. V. 2. P. 811.
34. *Mitchell J.B., Samuni A., Krishna M.C., DeGraff W., Ahn M.S., Samuni U., Russo A.* // *Biochemistry.* 1990. V. 29. P. 2802.
35. *Chen K., Glockner J.F., Morse P.D., Swartz H.M.* // *Biochemistry.* 1989. V. 28. № 6. P. 2496.
36. *Glebska J., Skolimowski J., Kudzin Z., Gwozdziński K., Grzelak A., Bartosz G.* // *Free Radic. Biol. Med.* 2003. V. 35. P. 310.
37. *Glebska J., Gwozdziński K.* // *Curr. Top. Biophys.* 1998. V. 22. P. 75.
38. *Hahn S.M., Krishna C.M., Samuni A., DeGraff W., Cuscata D.O., Johnstone P., Mitchell J.B.* // *Cancer Res., Suppl.* 1994. V. 54. S. 2006.
39. *Soule B.P., Hyodo F., Matsumoto K.-I., Simone N.L., Cook J.A., Krishna M.C., Mitchell J.B.* // *Antioxid. Redox. Signal.* 2007. V. 9. № 10. P. 1731.
40. *Zamir E., Zhang R.L., Samuni A., Kogan M., Pe'er J.* // *Free Radic. Biol. Med.* 1999. V. 27. № 1/2. P. 7.
41. *Lewandowski M., Gwozdziński K.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V. 18. P. 2490.
42. *Кирилюк И.А., Святченко В.А., Морозов Д.А., Казачинская Е.И., Киселев Н.Н., Бакунова С.М., Войнов М.А., Локтев В.Б., Григорьев И.А.* // *Антибиотики и химиотерапия.* 2012. Т. 57. № 1–2. С. 3.
43. *Winalski C.S., Shortkroff S., Mulkern R.V.* // *Magn. Resonance Med.* 2002. V. 48. № 6. P. 965.

44. Keana J.F.W., Pow S., Rosen G.M. // Magn. Resonance Med. 1987. V. 3. P. 83.
45. Durand G., Choteau F., Proszak R.A., Rockenbauer A., Villamena F.A., Puccia B. // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 1909.
46. Guo X., Seo J.-E., Bryce S.M., Tan J.A., Wu Q., Dial S.L., Moore M.M., Mei N. // Toxicol. Sci. 2018. V. 163. № 1. P. 214.
47. Guegain E., Michel J.-P., Boissenot T., Nicolas J. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 3. P. 724.
48. Nicolas J., Guillauneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gigmes D., Charleux B. // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. P. 63.
49. Graeme Moad, Ezio Rizzardo // Royal Soc. Chem., Polym. Chem. 2016. № 19. P. 1.
50. Zaremski M.Yu. // Polymer Science C. 2015. V. 57. P. 65.
51. Detrembleur C., Jerome C., Winter J.D., Gerbaux P., Clement J.-L., Guillauneuf Y., Gigmes D. // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 335.
52. Guillauneuf Y., Lamps J.-P., Catala J.-M., Gigmes D., Drockenmuller E. // J. Polym. Sci. A. 2012. V. 50. P. 3750.
53. Ruehl J., Hill N.L., Walter E.D., Millhauser G., Braslau R. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 1972.
54. Abreu C.M.R., Mendonca P.V., Serra A.C., Noble B.B., Guliashvili T., Nicolas J., Cote M.L., Coelho J.F.J. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 2. P. 490.
55. Guegain E., Guillauneuf Y., Nicolas J. // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. № 13. P. 1227.
56. Zaremski M.Yu., Odintsova V.V. // Polymer Science. 2021. C. № 1 (в печати).
57. Scaiano J.C., Connolly T.J., Mohta N., Pliva C.N. // Can. J. Chem. 1997. V. 75. P. 92.
58. Guillauneuf Y., Bertin D., Gigmes D., Versace D.-L., Lalevée J., Fouassier J.-P. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 5. P. 2204.
59. Goto A., Scaiano J.C., Maretti L. // Photochem. Photobiol. Sci. 2007. V. 6. № 8. P. 833.
60. Su J., Liu X., Li M., Zhang T., Cui Y. // Int. J. Polym. Sci. 2016. Article ID 6482050.
61. Versace D.-L., Lalevée J., Fouassier J.-P., Guillauneuf Y., Bertin D., Gigmes D. // Macromol. Rapid Commun. 2010. V. 31. № 15. P. 1383.
62. Versace D.-L., Guillauneuf Y., Bertin D., Fouassier J.P., Lalevée J., Gigmes D. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 8. P. 2892.
63. Bosson J. // Ph.D.-Thesis. Aix-Marseille Université. 2015.
64. Morris J., Telitel S., Fairfull-Smith K.E., Bottle S.E., Lalevée J., Clément J.-L., Guillauneuf Y., Gigmes D. // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 754.
65. Su J., Liu X., Hu J., You Q., Cui Y., Chen Y. // Polym. Int. 2015. V. 64. № 7. P. 867.
66. Lin A. // Ph.D.-Thesis. Aix-Marseille Université. 2019.
67. Morris J.C. // Ph.D.-Thesis, Aix-Marseille Université. 2016.
68. Anderson D.R., Keute J.S., Chapel H.L., Koch T.H. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 7. P. 1904.
69. Bottle S.E., Chand U., Micallef A.S. // Chem. Lett. 1997. V. 26. № 9. P. 857.
70. Kalugina A.D., Mel'nikov M.Y. // High Energy Chem. 2007. V. 41. P. 385.
71. Keana J.F.W., Dinerstein R., Fredhelbma T. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 1. P. 118.
72. Liu X., Jing Y., Bai Y. // Front. Chem. China. 2008. V. 3. № 1. P. 41.
73. Yoshida E. // Polymers. 2012. V. 4. P. 1125–1156.
74. Yoshida E. // Colloid Polym. Sci. 2009. V. 287. P. 767.
75. Yoshida E. // Open J. Polym. Chem. 2014. V. 4. № 3. P. 47.
76. Yoshida E. // Colloid Polym. Sci. 2010. V. 288. P. 341.
77. Yoshida E. // Colloid Polym. Sci. 2010. V. 288. P. 239.
78. Yoshida E. // Colloid Polym. Sci. 2010. V. 288. P. 1639.
79. Yoshida E. // Colloid Polym. Sci. 2009. V. 287. P. 1417.
80. Yoshida E. // Colloid Polym. Sci. 2011. V. 289. P. 1625.
81. Yoshida E. // Polymers. 2012. V. 4. P. 1580.
82. Yoshida E. // Colloid Polym. Sci. 2010. V. 288. P. 7.
83. Telitel S., Telitel S., Bosson J., Lalevée J., Clément J.-L., Godfroy M., Fillaut J.-L., Akdas-Kilig H., Guillauneuf Y., Gigmes D. // Langmuir. 2015. V. 31. № 36. P. 10026.
84. Bonardi A.H., Dumur F., Gigmes D., Xu Y.Y., Lalevée J. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 3043.
85. Telitel S., Morris J., Guillauneuf Y., Clément J.-L., Morlet-Savary F., Spangenberg A., Malval J.-P., Lalevée J., Gigmes D., Soppera O. // ACS Appl. Mater. Int. 2020. V. 12. № 27. P. 30779.
86. Telitel S., Telitel S., Bosson J., Spangenberg A., Lalevée J., Morlet-Savary F., Clément J.-L., Guillauneuf Y., Gigmes D., Soppera O. // Adv. Mater. Int. 2014. V. 1. № 5. P. 1400067.
87. Huix-Rotillant M., Ferré N. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 25. P. 4464.
88. Charleux B., Ganachaud F. // Macromol. Eng. 2007. V. 1. P. 605.
89. Zetterlund P.B. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 534.
90. Zetterlund P.B., Okubo M. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 8959.
91. Zetterlund P.B., Kagawa Y., Okubo M. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3747.
92. Zetterlund P.B., Aldabbagh F., Okubo M. // J. Polym. Sci. A. 2009. V. 47. P. 3711.
93. Save M., Guillauneuf Y., Gilbert R.G. // Austr. J. Chem. 2006. V. 59. P. 693.
94. Vivaldo-Lima E., Jaramillo-Soto G., Penlidis A. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2016.
95. Zetterlund P.B., Thickett S.C., Perrier S., Bourgeat-Lami E., Lansalot M. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 9745.
96. Cunningham M.F. // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 365.
97. Span R., Wagner W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 25. P. 1509.
98. Odell P.G., Hamer G.K. Pat. 5,552,502 USA. 1996.
99. Odell P.G., Georges H., Hamer G.K. Pat. 0 735 051 A1, Eur. 1996.
100. McHale R., Aldabbagh F., Zetterlund P.B., Okubo M. // Macromol. Chem. Phys. 2007. V. 208. № 16. P. 1813.
101. Aldabbagh F., Zetterlund P.B., Okubo M. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 7. P. 2732.

102. *Aldabbagh F., Zetterlund P.B., Okubo M.* // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. № 12. P. 4037.
103. *Petratis J.M.* // Ms.D. Thes. University of California Santa Cruz. 2017.
<https://escholarship.org/uc/item/3xm6d33n>
104. *Magee C., Earla A., Petratis J., Higa C., Braslau R., Zetterlund P.B., Aldabbagh F.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 5725.
105. *O'Connor P., Zetterlund P.B., Aldabbagh F.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 914.
106. *O'Connor P.* // Ph.D.-Thes. National University of Ireland, Galway. 2012.
107. *Ryan J., Aldabbagh F., Zetterlund P.B., Okubo M.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 9769.
108. *McHale R., Aldabbagh F., Zetterlund P.B., Minami H., Okubo M.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 6853.
109. *McHale R., Aldabbagh F., Zetterlund P.B., Okubo M.* // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. P. 1465.
110. *Grignard B., Phan T., Bertin D., Gignes D., Jérôme C., Detrembleur C.* // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 837.
111. *Ramirez-Wong D.G., Posada-Velez C.A., Saldivar-Guerra E., Luna-Barcenas J.G., Ott C., Schubert U.S.* // Macromol. Symp. 2009. V. 283–284. P. 120.
112. *O'Connor P., Zetterlund P.B., Aldabbagh F.* // J. Polym. Sci. A. 2011. V. 49. P. 1719.
113. *O'Connor P., Yang R., Carroll W.M., Rochev Y., Aldabbagh F.* // Eur. Poly. J. 2012. V. 48. P. 1279.
114. *Garcia-Valdez O., Ramirez-Wong D.G., Saldivar-Guerra E., Luna-Barcenas J.G.* // Macromol. Chem. Phys. 2013. V. 214. P. 1396.
115. *Satoh K.* // Polymer J. 2015. V. 47. P. 527.
116. *Yao K., Tang C.* // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 1689.
117. *Wilbon P.A., Chu F., Tang C.* // Macromol. Rapid Commun. 2013. V. 34. P. 8.
118. *Szablan Z., Toy A.A., Davis T.P., Hao X., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C.* // J. Polym. Sci. A. 2004. V. 42. P. 2432.
119. *Szablan Z., Toy A.A., Terrenoire A., Davis T.P., Stenzel M.H., Müller A.H.E., Barner-Kowollik C.* // J. Polym. Sci. A. 2006. V. 44. P. 3692.
120. *Anand V., Agarwal S., Greiner A., Choudhary V.* // Polym. Int. 2005. V. 54. P. 823.
121. *Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S.* // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1788.
122. *Noppalit S., Simula A., Billon L., Asua J.M.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 6. P. 1151.
123. *Tajbakhsh S., Hajiali F., Marić M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 8921.
124. *Tajbakhsh S., Hajiali F., Marić M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 13. e50095.
125. *Tajbakhsh S., Marić M.* // J. Polym. Sci. 2021.
126. *Métafiot A., Kanawati Y., Gérard J.-F., Defoort B., Marić M.* // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 3101.
127. *Métafiot A., Gagnon L., Pruvost S., Hubert P., Gérard J.-F., Defoort B., Marić M.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 3377.
128. *Métafiot A.* // Ph.D.-Thesis INSA, Lyon. 2019.
129. *Sarkar P., Bhowmick A.K.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 61343.
130. *Luk S.B., Milan M.* // Macromol. React. Eng. 2019. P. 1800080.
131. *Gross R.A., Kalra B.* // Science. 2002. V. 297. P. 803.
132. *Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X.* // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 237.
133. *Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Rosa M.* // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. P. 634.
134. *Delplace V., Nicolas J.* // Nature Chem. 2015. V. 7. P. 771.
135. *Quan F., Zhang A., Cheng F., Cui L., Liu J., Xia Y.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 758.
136. *Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 3. P. 604.
137. *Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C.* // J. Polym. Sci. A. 1998. V. 36. № 5. P. 761.
138. *Jia X., Li M., Han S., Wang C., Wei Y.* // Mater. Lett. 1997. V. 31. P. 137.
139. *Jia X., Wang J., Liu Y., Jin Z., Li M., Wei Y.* // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 1496.
140. *Delplace V., Guégain E., Harrisson S., Gignes D., Guilla-neuf Y., Nicolas J.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 12847.
141. *Tran J., Guegain E., Ibrahim N., Harrisson S., Nicolas J.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 4427.
142. *Delplace V.M.* // Ph.D.-Thes. L'université Paris-Sud. 2015.
143. *Delplace V., Harrisson S., Tardy A., Gignes D., Guilla-neuf Y., Nicolas J.* // Macromol. Rapid Commun. 2014. V. 35. P. 484.
144. *Lamontagne H.R., Lessard B.H.* // ASC Appl. Polym. Matter. 2020. V. 2. № 12. P. 5327.
145. *Wertz S., Studer A.* // Green Chem. 2013. V. 15. P. 3116.
146. *Hansen K.-A., Blinco J.P.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. P. 1479.
147. *Miyazawa T., Endo T.* // J. Polym. Sci. A. 1985. V. 23. № 9. P. 2487.
148. *Dijksman A., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A.* // Chem. Commun. 2000. P. 271.
149. *Waskitoaji W., Suga T., Nishide H.* // AIP Conf. Proc. 2009. V. 1169. P. 13. 150.
150. *Shi Y., Nabae Y., Hayakawa T., Kakimoto M.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 1923
151. *Nabae Y., Mikuni M., Takusari N., Hayakawa T., Kakimoto M.* // High Perform. Polym. 2017. V. 29. P. 646.
152. *Subhani M.A., Beigi M., Eilbracht P.* // Adv. Synth. Catal. 2008. V. 350. № 18. P. 2903.

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ¹

© 2021 г. А. Я. Малкин*

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

**e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru*

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2021 г.

Рассмотрены возможности использования особенностей реологических свойств полимеров в нефтехимической промышленности, в частности на стадии добычи при модификации буровых растворов и вытеснении нефти из пласта, транспорте нефти в трубопроводных системах и модификации свойств основных нефтепродуктов. Во всех случаях полимеры различного состава и строения применяются в качестве модификаторов реологических свойств технологических жидкостей на водной или углеводородной основе. Помимо регулирования вязкостных характеристик этих жидкостей, полимеры способствуют проявлению упругости создаваемых растворов, что может играть существенную роль в оптимизации технологического процесса. Наиболее подробно представлены аспекты использования полимеров для снижения гидродинамического сопротивления при прокачке нефти в магистральных трубопроводах. При обсуждении вариантов использования полимеров особое внимание уделено связанным с этим экологическим проблемам.

DOI: 10.31857/S2308114721020047

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и композиции на их основе весьма активно применяют в нефтяной промышленности на различных стадиях добычи сырой нефти, трубопроводного транспорта и модификации нефтепродуктов. При этом определяющими факторами являются достижение тех или иных заданных целевых показателей, экономическая эффективность и экологическая безопасность. Поскольку во всех случаях речь идет о свойствах нефти как жидкости, то контрольные характеристики определяются ее реологическими свойствами, которые могут варьироваться в чрезвычайно широких пределах. Полимерные добавки служат способом регулирования этих свойств, поэтому выбор полимеров зависит от их влияния на основные показатели реологических свойств применительно к различным типам нефти. Во многих случаях необходимо также оценивать совместное влияние полимерных компонентов как на реологические, так и на иные физико-химические свойства нефти или нефтепродуктов.

Основные вопросы, связанные с реологической характеристикой самой нефти, были рассмотрены ранее в обзоре [1]. Цель данного обзора – обсуждение различных аспектов влияния

полимеров на основные технологические операции, составляющие процесс добычи, транспорта и применения нефти (за исключением нефтехимии).

В соответствии со сформулированными задачами рассмотрено, каким образом регулирование реологических свойств нефти или иных технологических жидкостей, включающих полимерные компоненты, способствует улучшению технических характеристик материалов в процессах, связанных с добычей, транспортом нефти и модификацией нефтепродуктов.

В настоящей работе были проанализированы публикации последних пяти–семи лет.

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

Буровые растворы выполняют многообразные функции, из числа которых важнейшими являются охлаждение и смазка поверхности бурящего инструмента, подвергающиеся высоким механическим нагрузкам, а также очистка забоя скважины. Естественно, что требования к используемому буровому раствору формируются, прежде всего, геологическими особенностями пробуриваемых пород конкретного месторождения. Поэтому не существует “универсальных” рецептур, а выбор состава основывается на профессиональной оценке специалистов, осуществляющих бурение. Тем не менее в большинстве

¹ Частично доложено на Восьмой Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры – 2020”.

случаев буровые растворы представляют собой многокомпонентные водные дисперсии бентонитовой глины и различных модифицирующих добавок, в число которых входят полимеры. О роли реологических свойств таких комплексов свидетельствует стандартизованная система оценок [2]. При этом полимерные модификаторы могут существенно влиять на оптимизацию состава бурового раствора.

На практике издавна и до настоящего времени реологические свойства принято оценивать по текучести состава, определяемой на так называемой воронке Марша (рис. 1). Она позволяет измерить условную эффективную вязкость, под которой понимают время, требуемое одной кварте раствора (946 мл) для того, чтобы перетечь из воронки Марша в мерную кружку. Условная вязкость выражается в секундах (на кварту). Такой метод дает возможность сравнивать буровые растворы в полевых условиях.

В действительности буровые растворы по своим реологическим свойствам представляют вязко-пластичные среды (рис. 2), т.е. для них присущи предел текучести σ_y (в области напряжения ниже σ_y раствор не течет, представляя собой твердообразную среду) и сильная зависимость эффективной вязкости от скорости $\eta(\dot{\gamma})$ или напряжения сдвига $\eta(\sigma)$. Такая форма кривой течения характерна для многих систем, используемых в нефтедобывающей промышленности.

Таким образом, реологические свойства буровых растворов, обусловленные применением по-

лимерных модификаторов, должны трактоваться в терминах, квалифицирующих параметры вязко-пластичных сред. Для буровых растворов различных рецептур характерны следующие диапазоны реологических параметров: эффективная вязкость (при скорости сдвига $\sim 600 \text{ c}^{-1}$) — не выше 10 Па·с, предел текучести — от нескольких единиц до 20 Па.

Выбор используемых и потенциально перспективных модификаторов для буровых растворов чрезвычайно широк. Поэтому здесь можно ограничиться только некоторыми наиболее часто встречающимися примерами.

Так, в течение последних пяти лет основные усилия ученых сосредоточены на использовании наночастиц различного типа и их взаимодействии с полимерными модификаторами и бентонитовой глиной. При этом в качестве определяющих характеристик рассматривали реологические параметры смесей, а также требование снижения необоснованных потерь воды при бурении из-за фильтрации жидкости в окружающие породы. Оценку фильтрации через узкие поры и трещины проводили в лаборатории на модельных установках, имитирующих структуру этих пород.

Интересную попытку решить поставленные задачи предприняли авторы работы [3], создавая структурную сетку на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), который прививали на наночастицы оксида кремния, что в итоге приводило к образованию супрамолекулярной структуры в вытесняющей жидкости:

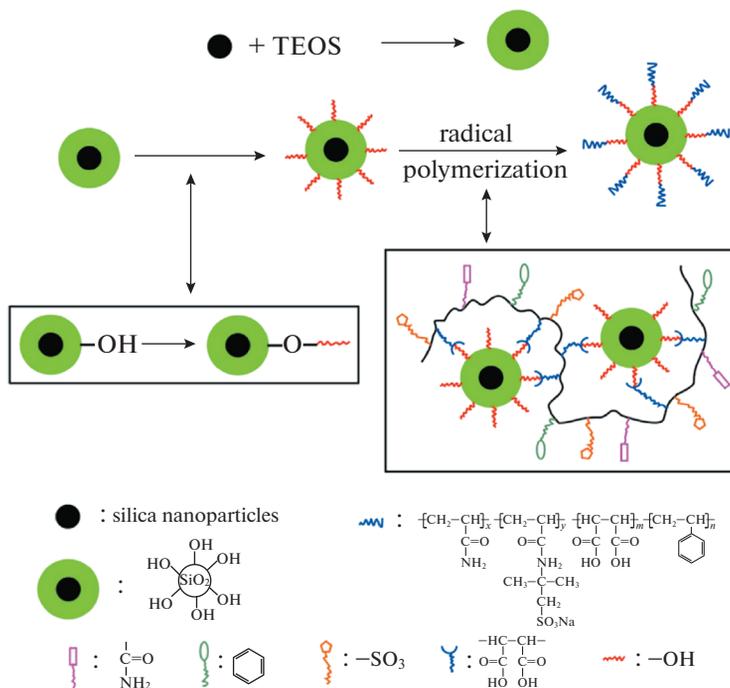




Рис. 1. Воронка Марша.

Тем самым был показан перспективный пример воплощения идеи образования кластеров из гидрофобных блоков, создающих лабильную структуру в жидкости, которая способствует резкому снижению потерь воды при бурении.

Другим технологическим решением, связанным с использованием полимеров, было введение до 1 мас. % наноцеллюлозных частиц, включающих микрофибриллярную целлюлозу и нанокристаллы, что привело к желаемому возрастанию вязкости в области низкого напряжения (вблизи статического состояния, что по смыслу близко к пределу текучести) до 1000 раз при слабом изменении эффективной вязкости в области высоких значений напряжения (и скорости) деформации. При этом также существенно улучшались фильтрационные характеристики дисперсий, что способствовало уменьшению потерь воды. Нано(микро)кристаллы целлюлозы образовывали систему частиц типа “ядро–оболочка” при взаимодействии с бентонитом и иммобилизованными молекулами воды, обеспечивая возникновение супрамолекулярной структуры, ответственной за высокую вязкость при низких значениях напряжения. Дальнейшее улучшение технологических характеристик бурового раствора достигалось введением полианионной целлюлозы [4].

Добавление наночастиц TiO_2 с удельной поверхностью до $150 \text{ м}^2/\text{г}$ совместно с полиакриламидом создавало прочность исходной структуры порядка 0.1 Па , достаточную для резкого снижения потерь воды [5].

Весьма эффективным оказалось использование даже очень низких значений концентрации оксида графена, добавляемого в стандартную композицию бурового раствора, включающего также полианионную и обычную целлюлозу. Такие композиции позволили создавать достаточно высокий предел текучести материала без заметного роста пластической вязкости. При этом применение наночастиц высокодисперсного (с удельной поверхностью до $250 \text{ м}^2/\text{г}$) MgO к чрезмерно высокому уровню предела текучести демонстрировало технологическую нецелесообразность использования этого материала [6].

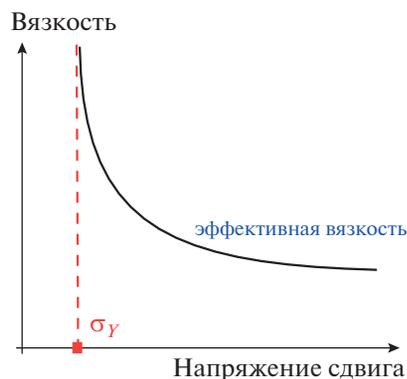


Рис. 2. Характерная зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для буровых растворов (вязко-пластичная среда); σ_y – предел текучести.

Довольно простая (и относительно дешевая) композиция наночастиц SiO_2 (с размером частиц в диапазоне в основном $1\text{--}10 \text{ нм}$ и при концентрации до 1.5%) и монтмориллонита также оказалась весьма эффективной и позволила достичь требуемого улучшения реологических свойств бурового раствора, хотя расход воды в этом случае весьма значительно возрастал во времени. Заметим, что и в этом случае в композиции бурового раствора входила полианионная целлюлоза и небольшие добавки крахмала [7].

С точки зрения экологических требований, желательно заменять синтетические полимеры на натуральные биоразлагаемые продукты. В качестве такой добавки предлагали использовать крахмал в виде микрочастиц (со средним размером порядка 35 мкм) в концентрации до 2% . Такая полимерная добавка позволяла достичь требуемого предела текучести, обеспечивающего резкое снижение фильтрации воды, и не приводила к значительному возрастанию вязкости при высоких значениях скорости деформации [8]. Композиции с использованием крахмала и различных типов бентонитов весьма чувствительны к pH среды, которая определяла реологические свойства композиции (предел текучести и вязкость), а полимеру отводилась роль агента, контролирующего фильтрационные характеристики материала [9].

По-видимому, весьма перспективным является применение нанотрубок с целью уменьшения потерь воды: введение в буровой раствор дисперсии однослойных нанотрубок в поливинилпирролидоне (при концентрации этой добавки меньше 1%) позволило повысить стабильность композиции и снизить потери воды на 23% [10].

Таким образом, современные тенденции в повышении эксплуатационных характеристик буровых растворов связаны с использованием наночастиц, которые при взаимодействии с поли-

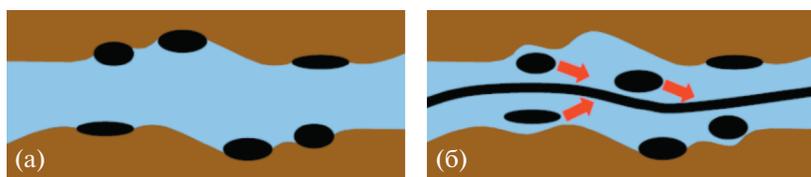


Рис. 3. Капли нефти, “застывшие” на поверхности горной породы (а), отрываются от нее под воздействием вязкоупругой вытесняющей жидкости (б) и, образуя сплошную струю, уносятся потоком в общий резервуар [12].

мерными модификаторами и бентонитовой глиной обеспечивают требуемое увеличение предела текучести (что, кроме собственно реологических задач, решает проблему снижения потерь воды во время бурения) при сохранении достаточно низкого уровня вязкости при высоких значениях скорости течения композиции. Вместе с тем, определенный интерес вызывает замена синтетических полимеров биоразлагаемыми натуральными продуктами, что отвечает требованиям экологической безопасности.

ВЫТЕСНЕНИЕ НЕФТИ ИЗ ПЛАСТА

Увеличение отдачи разрабатываемых пластов — актуальная задача нефтедобывающей промышленности, поскольку в настоящее время в самом лучшем случае удается извлечь не более 75% имеющегося ресурса, а во многих случаях данная величина составляет не более 30% [11]. В этой связи, огромное число исследований посвящено решению проблемы увеличения нефтеотдачи (Enhanced Oil Recovery — EOR), и одним из главных инструментов этого направления является использование полимерных добавок при вытеснении нефти водными растворами.

Если в гетерогенную структуру — пласт (коллектор или резервуар) инжектируется чистая вода, то возникает неустойчивость в виде образования “пальцев” (неустойчивость Рейли–Тейлора), так что вода прорывается в пласт и движется быстрее, чем нефть. При этом значительная часть нефти остается в пористых слоях породы. Анализ различных публикаций продемонстрировал [12], что введение водорастворимого полимера позволяет решать, например, такие задачи, как устранение упомянутой выше неустойчивости, снижение проницаемости, выдавливание нефти из тупиковых каналов, возрастание вязкости, улучшение условий течения в гетерогенных структурах, вытеснение нефти с поверхности горных пород.

Общие соображения и конкретные экспериментальные факты показывают, что эффективность применения полимеров для EOR обусловлена не только их влиянием на вязкость водных растворов, но и в значительной степени упругостью, свойственной полимерным растворам [12,

13], что побуждает оценивать такие растворы по комплексу их вязкоупругих свойств, в частности способности к упругим деформациям.

Эффект “срывания” нефти с поверхности горных пород иллюстрирует рис. 3, где показано, как отдельные капли под воздействием потока вязкоупругой жидкости отделяются от твердой поверхности и уносятся общим потоком.

Для создания эффективных вытесняющих жидкостей при EOR применяют как синтетические, так и природные полимеры. Это относится и к технологии гидроразрыва нефтеносного пласта.

В качестве синтетических полимеров для EOR, наиболее распространены различные варианты полимеров и сополимеров акриламида (ПАА и сополимеры). Обобщенные реологические свойства сополимеров акриламида, используемых для EOR, определяются их характеристической вязкостью и временем релаксации [14], т.е. опять же, высокая роль принадлежит вязкоупругим свойствам растворов ПАА.

Сопоставление влияния обычного гидролизованного ПАА — сополимера акриламида с акриловой кислотой (I) и сверхразветвленного сополимера акриламида, акриловой кислоты и *N*-винил-2-пирролидона (II) на EOR показало, что, если применение I в количестве 0.015 г/см³ повышает нефтеотдачу на 16.7%, то добавление II повышает этот эффект до 23.61% [15]. Для практики это весьма значимый эффект. Очевидно, что высокая степень разветвленности способствует увеличению плотности межмолекулярных зацеплений.

Роль образования супрамолекулярных структур в еще более явной форме прослеживается при модификации вытесняющей жидкости микрогелевыми частицами размером от 0.1 до 10 мкм, которые образуются при добавлении к частично гидролизованному ПАА небольшого количества сшивателя (*N,N'*-метилден-*бис*-акриламид) [16]. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Очевидно, что к выбору концентрации микрогелей следует подходить очень осторожно, так как оптимальный результат достигается при очень небольших значениях концентрации сшивателя — 100 ppm (ppm — соотношение частей на миллион) и, соответственно, содержанию микрогеля.

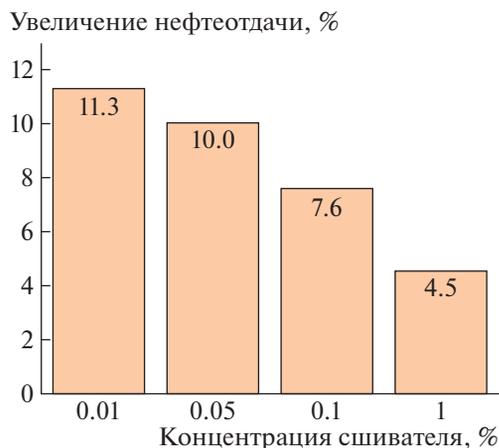


Рис. 4. Влияние концентрации сшивателя, образующего микрогели в ПАА на повышение нефтеотдачи [16].

Роль таких микрогелей могут играть наночастицы, способствующие образованию супрамолекулярной структуры в растворе [17], в том числе наночастицы с привитыми к их поверхности макромолекулами, образующими структуры типа “ядро–оболочка” [18].

Выбор полимеров для EOR определяется не только их реологическими свойствами, но и тем, что такие полимеры должны обладать поверхностно-активными свойствами, т.е. быть полимерными ПАВ, взаимодействующими с поверхностью горных пород, а также препятствующими образованию межфазной неустойчивости. ПАВ-макромолекулы содержат в своей структуре как гидрофобные, так и гидрофильные группы. Описано множество вариантов таких полимеров, которые были синтезированы и с большим или меньшим успехом применялись на практике (см. обзор [19]), причем эффективность их выбора зависела от удачной комбинации свойств и конкретных характеристик горных пород.

При создании рецептур вытесняющих сред также действенными полимерными агентами оказываются биоразлагаемые полимеры, прежде всего ксантан. На эту роль претендуют полисахариды (хитозан, крахмал, возможно, производные целлюлозы). Эти полимеры обладают безусловным экологическим преимуществом, хотя их стоимость может оказаться выше, чем синтетических полимеров.

Одним из возможных вариантов использования природных веществ можно назвать применение генетически модифицированных микроорганизмов (см. обзор ранних работ [20]). Особенностью этой технологии является то, что микроорганизмы растут внутри нефтеносного слоя на поверхностях твердых пород, создавая биологические микропенки, которые способствуют вытеснению нефти из пор. Здесь возможны

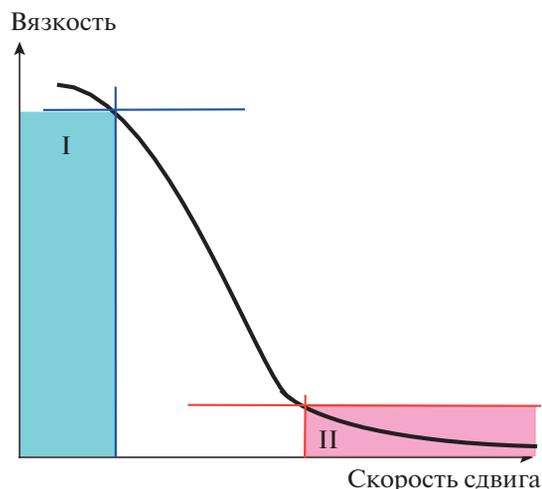


Рис. 5. Сочетание реологических свойств в области низких (I) и высоких (II) значений скорости сдвига для вытесняющей жидкости.

различные стратегии ввода микроорганизмов — либо путем из предварительного выращивания микроорганизмов внутри нефтеносного слоя, либо их подачи вместе с вытесняющей жидкостью. Данное направление исследований остается в русле современных работ, посвященных EOR [21, 22], хотя медленный рост и плохо управляемый процесс роста бактерий, а также разнообразие условий воспроизводства выступают серьезными препятствиями для широкого использования этого метода EOR на практике.

Весомым конкурентом полимеров могут быть червеобразные мицеллы ПАВ, сами по себе или в комбинации с полимерами. Для этого используют различные классы ПАВ [23, 24].

При модификации вытесняющей среды полимерными добавками, видимо, должен быть соблюден определенный баланс между реологическими свойствами жидкости в области низких значений напряжения (или в стационарном состоянии) и высоких значений скорости сдвига (рис. 5). В области низких значений напряжения вязкость должна быть либо очень высокой, либо должен существовать предел текучести с тем, чтобы жидкость могла нести на себе пропант, т.е. чтобы мелкие твердые частицы, используемые в технологии гидроразрыва пласта, не осаждались под действием силы тяжести. При высоких значениях скорости сдвига вязкость должна быть невысокой. Подразумевается, что такая вытесняющая жидкость должна также обладать вязкоупругими свойствами.

Для выполнения указанных требований в последнее время предложен ряд рецептур так называемых “сверхтиксотропных” жидкостей. Под этим понимаются среды с очень сильной зависи-

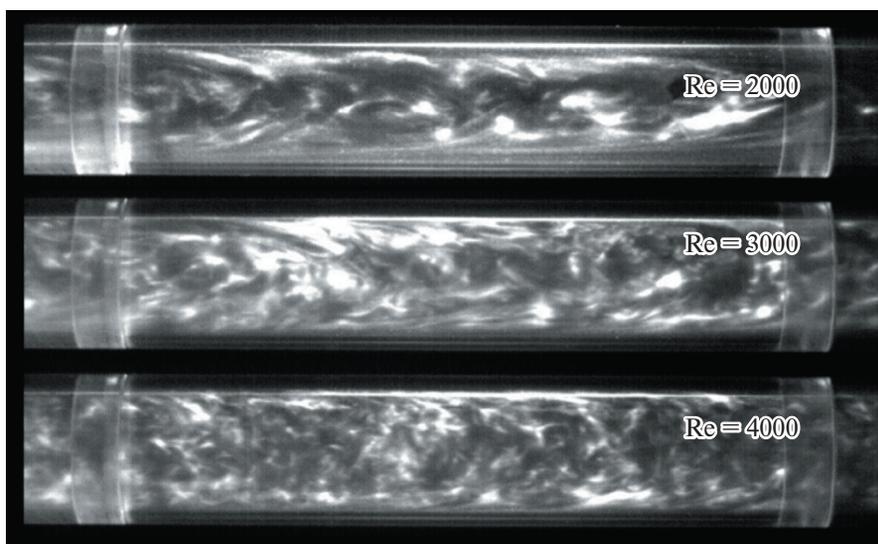


Рис. 6. Возникновение вихрей в турбулентном потоке и их усиление при увеличении числа Рейнольдса.

мостью эффективной вязкости от скорости сдвига (даже если она не обладает зависимостью вязкости от времени, что характерно для тиксотропных сред). В таких жидкостях содержатся эффективные структурообразователи, т.е. полимеры, образующие супрамолекулярные структуры, высокодисперсные наночастицы на основе оксида кремния, вещества, способствующие формированию слабо сшитых гидрогелей.

Таким образом, основное содержание исследований в этой области составляет синтез новых полимеров и создание композиций на их основе с последующим анализом корреляции между реологическими свойствами новых материалов и их поведением в экспериментах с течением в моделях горных пород (и иногда перенесением результатов этих испытаний в производственную практику).

ПОЛИМЕРЫ В ТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЕ

Подавление турбулентности

Транспорт нефти от области ее добычи до места использования (в качестве горючего или продукта нефтехимической переработки) столь же необходимый элемент производства, сколь и дорогостоящий. Длина только магистральных трубопроводов в России превышает 47 тыс. км. Поэтому задача снижения потерь, обусловленных гидродинамическим сопротивлением, является одной из важнейших технологических проблем отрасли. Дело в том, что объемные расходы при транспортировке нефти традиционных типов в магистральных трубопроводах из экономических соображений должны быть большими. На практике они столь велики, что числа Рейнольдса

(Re)², характеризующие гидродинамику течения, превышают критический порог $Re^* \cong 2300$, отвечающий переходу от ламинарного к турбулентному течению, что многократно повышает потери энергии.

Впервые полимерные добавки для трубопроводного транспорта нефти были применены в 1977 г. при эксплуатации Трансаляскинского магистрального нефтепровода длиной 1288 км, который предназначался для перекачки нефти из полярных областей Аляски для погрузки в танкеры в порту Тихого океана.

При турбулентном режиме течения, кроме продольного перемещения жидкости вдоль трубы, в потоке возникают вихри (рис. 6), бесполезно поглощающие энергию. Поэтому существует актуальная научно-техническая задача снижения сопротивления и, по возможности, подавления турбулентности.

Универсальный ответ на эту задачу состоит в использовании эффекта Томса, открытого в 40-х годах прошлого века, — введение в турбулентный поток жидкости очень малых полимерных добавок может приводить к весьма резкому снижению гидродинамического сопротивления. Это явление имеет место для любых жидкостей и достигается при использовании высокомолекулярных соединений, растворимых в данной жид-

² Под числом Рейнольдса понимают безразмерный параметр, выражающийся как $Re = \frac{VD}{\eta}$ (V — характерная скорость течения, D — диаметр трубы, η — вязкость жидкости). Гидродинамическое сопротивление и энергетические потери при течении определяются числом Рейнольдса.



Рис. 7. Характер турбулентного течения в отсутствие полимера (слева) и при введении полимера в поток (справа) по [25].

кости. Доля вводимого в поток полимера составляет от 5 до 2000 ppm, т.е. ничтожно мала.

За прошедшие годы обсуждению молекулярных, физико-химических, гидродинамических и прикладных аспектов эффекта Томса посвящены тысячи работ и многочисленные обзоры. Поэтому здесь целесообразно обозначить только некоторые ключевые проблемы.

Механизм действия полимерных добавок иллюстрирует рис. 7, на котором представлена принятая в настоящее время картина турбулентного потока [25]. Обычно полагают, что непосредственно у твердой стенки существует вязкий ламинарный граничный слой, который (по направлению к оси потока) через буферную зону переходит в центральное ядро. В буферной зоне зарождаются вихри, диффундирующие в ядро потока. Эти вихри и являются источником дополнительных потерь энергии, которые эквивалентны повышенному гидродинамическому сопротивлению. Введение полимера предотвращает перенос вихрей в основной поток, тем самым способствуя снижению паразитных потерь энергии.

Таким образом, введение полимерных анти-турбулентных добавок (присадок) в поток приводит к перераспределению локальных значений скорости, что было подтверждено прямым экспериментом (рис. 8), где разные цвета отвечают различной скорости³. Видно, что в турбулентном потоке возникает совершенно хаотичное и неоднородное распределение скорости, в то время как введение полимера существенно сглаживает эти неоднородности.

Предложено довольно много методов сравнительной оценки при выборе тех или иных анти-турбулентных присадок. Наиболее очевидный лабораторный метод состоит в создании макета трубы и измерении соотношения давления и объемного расхода как чистого продукта, так и жидкостью с различными добавками. При этом количественно влияние полимера выражают относительным измерением гидродинамического

сопротивления (DR , %) по сравнению с жидкостью без добавки при одинаковом числе Рейнольдса. На рис. 9 приведен пример такой оценки для четырех различных полимерных добавок [27]. За критерий эффективности принимается концентрация, при которой достигается заданное значение DR . В приводимом примере контрольное значение DR , показанное пунктиром, принято за 30%.

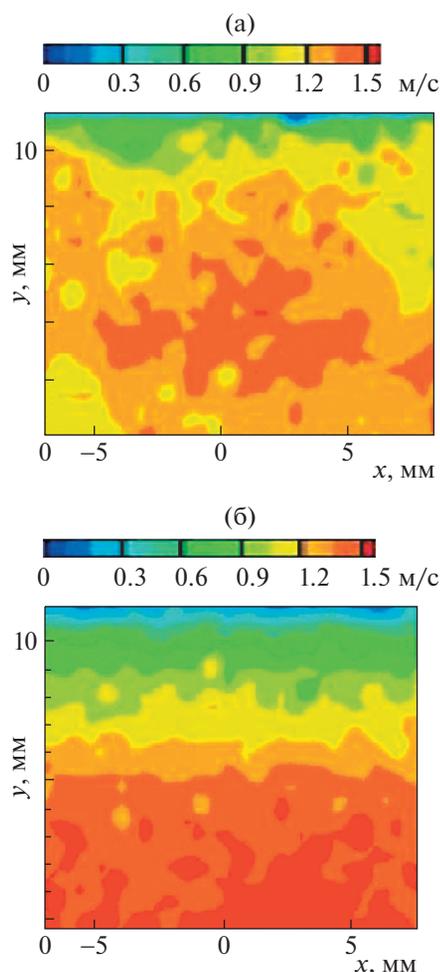


Рис. 8. Распределение значений скорости в турбулентном потоке до (а) и после (б) введения анти-турбулентных полимерных присадок; $Re = 21000$ [26].

³ Цветную версию рисунков можно посмотреть в электронной версии журнала.

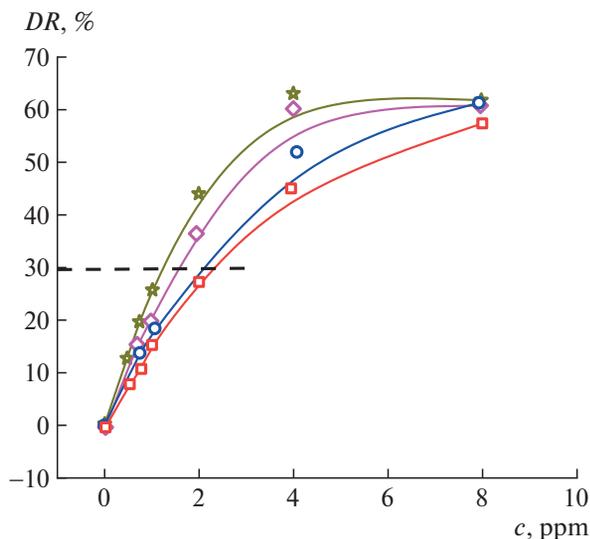


Рис. 9. Сопоставление гидродинамического сопротивления для полимерных добавок (в приводимом примере $Re = 8000$) [27].

Другим примером подхода к оценке эффективности антитурбулентных добавок служит использование дискового реометра, показанного на рис. 10. В этом случае за меру эффективности действия антитурбулентной присадки принимается изменение крутящего момента, отражающего сопротивление среды вращению диска.

В последнее время развиваются представления, основанные на идее о роли упругости макромолекул в снижении потерь в турбулентных вихрях. На роль упругости полимерных растворов в снижении гидродинамического сопротивления при течении по трубам, по-видимому, впервые обратил внимание В.Н. Калашников [28]. Он продемонстрировал зависимость величины числа Рейнольдса, при котором начинается эффект снижения сопротивления числа Re^* от меры упругости EI , которая пропорциональна характерному времени релаксации раствора. Полученные им экспериментальные результаты явно демонстрируют эту зависимость (рис. 11).

Измерение времен релаксации и определение упругости полимерных растворов, в частности для оценки эффективности полимерных добавок для DR , проводят по способности раствора к одноосному растяжению капли до разрушения образующейся перемычки (рис. 12). За меру упругости раствора принимают время, которое сохраняется перемычкой при заданной деформации.

Величина DR при прочих сопоставимых условиях зависит от скорости течения (числа Рейнольдса), причем если в области высоких значений Re полимерные добавки снижают гидродинамическое сопротивление, то совсем не удивительно, что при низких значениях Re введе-

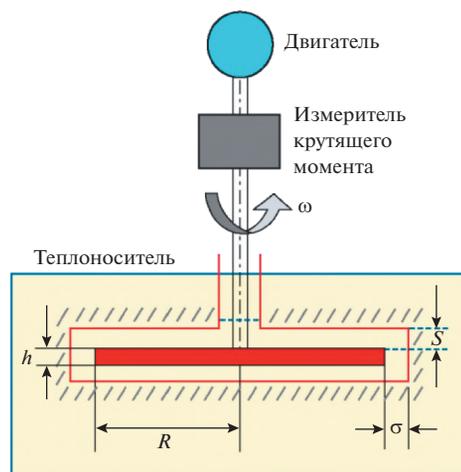


Рис. 10. Схема дискового реометра, применяемого для оценки эффективности антитурбулентных присадок [27].

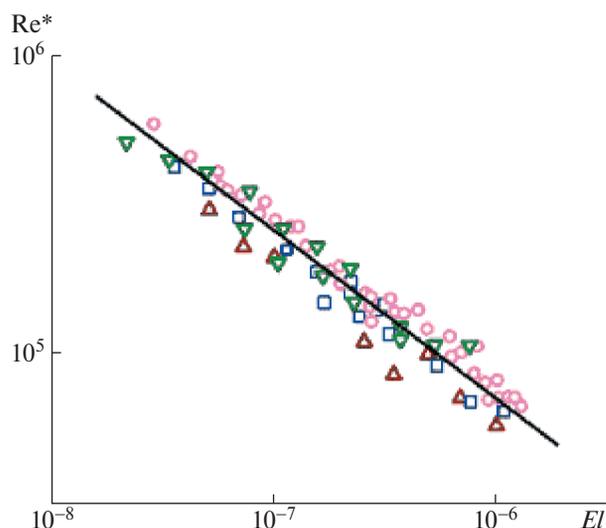


Рис. 11. Зависимость числа Рейнольдса, при котором проявляется эффект снижения турбулентного сопротивления, от упругости раствора полимера. Различные значки отвечают разным временам релаксации (по данным В.Н. Калашникова) [28].

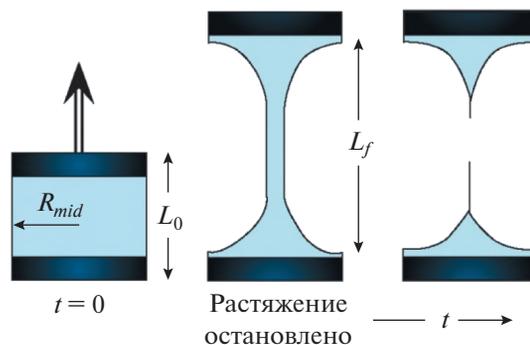


Рис. 12. Оценка вязкоупругих свойств разбавленных полимерных растворов по растяжению капли [27].

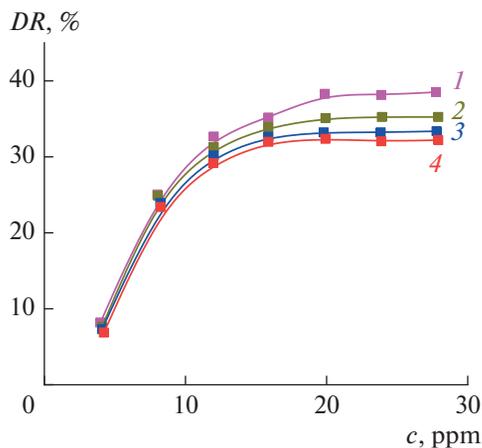


Рис. 13. Зависимость концентрации гидродинамического сопротивления для четырех сопоставляемых полимеров, обозначенных как 1–4 [31].

ние полимера повышает вязкость, и это вполне естественно, поскольку в данном случае можно свидетельствовать о ламинарном течении [29].

Лабораторные методы оценки эффективности антитурбулентных добавок по реологическим свойствам их разбавленных растворов считаются необходимым первым шагом в выборе добавки. Однако условия течения в реальных условиях могут внести существенные коррективы в таком выборе. Поэтому полевые испытания совершенно необходимы для окончательного выбора полимера, а также технологических параметров его получения и введения в реальную трубопроводную линию.

Наиболее часто в качестве антитурбулентных полимерных присадок используют высшие полиолефины (как гомополимеры, так и сополимеры), но не исключено применение других полимеров, растворимых в углеводородах, а также ряда природных полимеров и мицеллярные растворы.

Многочисленные экспериментальные данные, относящиеся к этому вопросу, и современное понимание теоретических и прикладных аспектов DR рассмотрены в обзорах [27, 30], а некоторые примеры, иллюстрирующие основные результаты, показаны ниже.

Так, на рис. 13 приведен пример значений DR для четырех разных полимерных добавок.

Различные полимеры действительно обеспечивают несколько отличный уровень достижимых DR , но выигрыш даже нескольких процентов вносит весомый вклад в экономику процесса.

Для одного и того же полимера значения DR при прочих равных условиях зависят от ММ и до некоторой степени от температуры, поскольку она влияет на растворимость (т.е. на взаимодействие) макромолекул с жидкостью. Эффект зна-

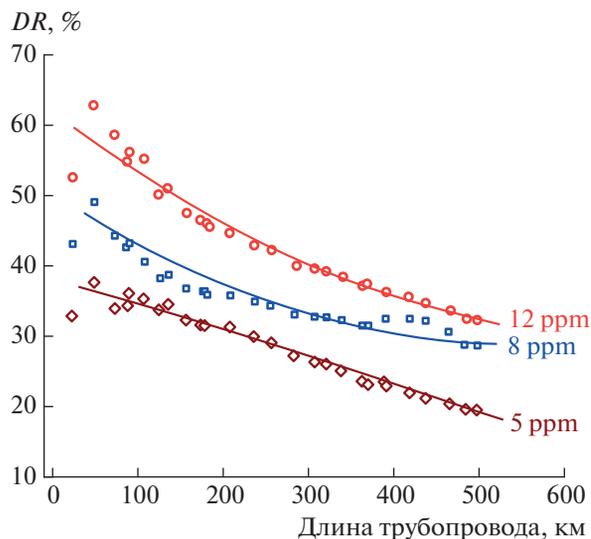


Рис. 14. Снижение гидродинамического сопротивления по длине трубопровода, обусловленное его механодеструкцией [35].

чения DR коррелирует с гибкостью (жесткостью) макромолекул [32].

Весьма интересным и практически важным при использовании антитурбулентных присадок является временной фактор. Если изменение DR в начальной стадии измерений можно объяснить небыстрым растворением полимера в нефтепродуктах [33], то для практического применения гораздо важнее эффект снижения DR по мере продвижения нефти в магистральном нефтепроводе, обусловленный механодеструкцией полимера [34]. Соответствующий пример приведен на рис. 14 [35].

Эффект DR чувствителен к различным условиям его применения, и данные лабораторных измерений не всегда дают адекватное представление о роли антитурбулентных присадок в реальных условиях эксплуатации. Так, существенное влияние на DR оказывает кривизна канала [36, 37].

Весьма неоднозначными оказываются оценки влияния диаметра трубопровода. В ранних работах утверждалось, что зависимость DR от средней скорости потока одинаковая для разных диаметров трубы [38]. Однако в ряде источников указывается на более сложный характер влияния диаметра трубы на эффект DR [31, 39]. Обобщенная модель, позволяющая корректно учитывать роль диаметра трубы при проектировании нефтепровода, была предложена в работе [40].

Как нестабильность полимера в реальных (длительных) условиях применения, так и геометрические факторы затрудняют масштабирование результатов лабораторных исследований при их переносе в практике создания и расчетов технических характеристик трубопроводов.

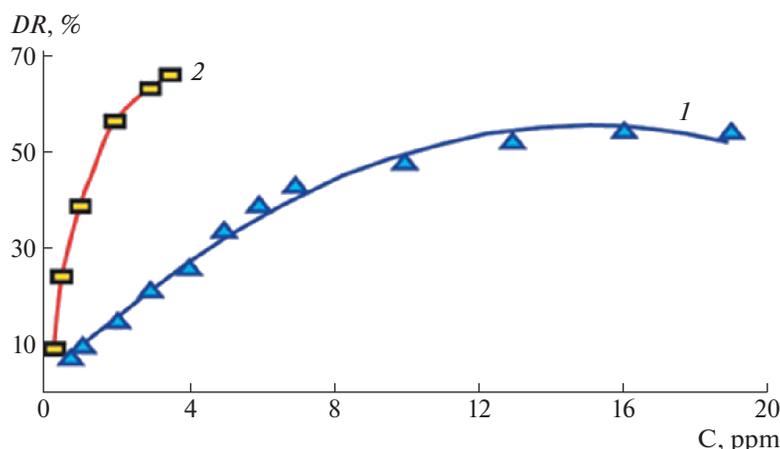


Рис. 15. Зависимость гидродинамического сопротивления от концентрации поли-1-гексена, используемого в качестве антитурбулентной присадки при транспорте прямогонного бензина. Сопоставление эффективности образцов, полученных в среде растворителя (1) или в среде мономера (2) при близком соотношении мономер/катализатор и одинаковой глубине конверсии [27].

Дополнительным фактором, который следует учитывать, является предыстория предлагаемых полимеров. Примеры, иллюстрирующие это обстоятельство, приведены на рис. 15 и 16 [27]. Как видно, на достижение того или иного уровня DR в сильной степени влияют условия синтеза используемого образца полимера.

В еще большей степени выбор полимера зависит от технологии его применения в реальной практике. Как это описано в работе [27], изначально и на протяжении многих лет в качестве антитурбулентной присадки использовали продукт

полимеризации высших альфа-олефинов в углеводородном растворителе, а в трубопровод вводили вязкий раствор полимера при соотношении мономер : растворитель порядка 1 : 10, поскольку этот раствор отвечал требованиям технологического оборудования. Однако в настоящее время присадки в виде раствора уступили место суспензиям полимера, диспергированного в среде нерастворителя, что позволило поднять концентрацию полимера до 35%, сохраняя гораздо меньшую вязкость по сравнению с присадкой растворного типа. При этом возможны различные технологические схемы приготовления присадки. Конечно, данное обстоятельство резко повысило экономические показатели процесса.

Таким образом, выбор полимера определяется далеко не только результатами лабораторных испытаний, но и всей совокупностью особенностей технологического процесса, реализуемого при различных климатических и геологических условиях с учетом существующих экологических требований.

Следует отметить, что в некоторых случаях конкуренцию полимерным присадкам составляют растворы червеобразных мицелл, обладающих свойствами во многом подобные вязкоупругим свойствам растворов полимеров [41–44]. По существу, такие системы можно рассматривать как “живые” полимеры, поскольку состав мицелл непрерывно меняется (они разрушаются и восстанавливаются), что может быть положительным явлением в определенных технологических условиях. Использование мицеллярных растворов позволяет достичь тех же эффектов, что и высокомолекулярных соединений, но для достижения сопоставимых величина DR концентрация коллоидных растворов должна быть существенно вы-

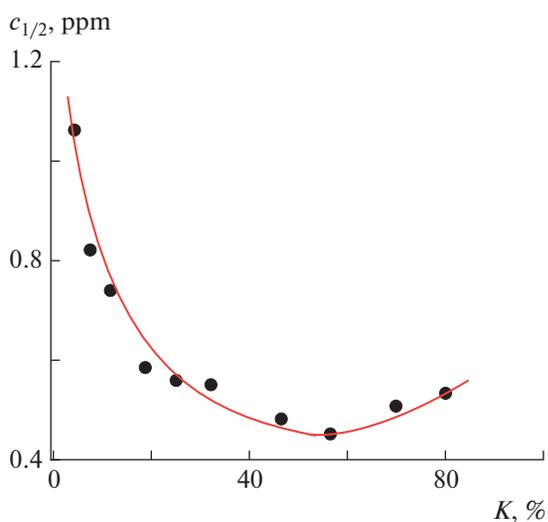


Рис. 16. Влияние глубины конверсии K при блочной полимеризации октена на то, при какой концентрации полимерной присадки достигается гидродинамическое сопротивление, равное половине его максимально возможного снижения, $c_{1/2}$, при сопоставимых условиях течения.



Рис. 17. Вид сечения трубы с наростами на стенках кристаллами парафинов.

ше, чем полимеров. Однако такие растворы могут быть предпочтительными по экологическим соображениям, поскольку многие из них относятся к биоразлагаемым субстанциям.

Наиболее эффективным технологическим решением в настоящее время, скорее всего, может быть совместное использование полимерных присадок и мицеллярных растворов [45, 46]. Наконец, своеобразным агентом для *DR* может выступать специально приготовленная смесь оксидов, не содержащая органических компонентов [47].

Кристаллизации парафинов

В традиционных типах так называемой “легкой” нефти, как правило, содержится большое количество парафинов. К их числу относятся линейные углеводороды с числом атомов углерода условно от 18 до 35. Их содержание в нефти составляет от нескольких процентов и может достигать десятков процентов. Определяющим свойством для транспорта нефти является темпе-

ратура кристаллизации, лежащая в диапазоне примерно от 27 до 70°C (в среднем близкая к 52°C). Поэтому при перекачке такой парафинистой нефти в климатических зонах с жарким климатом особых проблем не возникает. Но по мере снижения температуры окружающей среды происходит кристаллизация парафинов, которые выделяются на стенках трубопровода, “забивая” канал и резко сужая проходное сечение вплоть до образования непроходимой пробки. На рис. 17 продемонстрирован внешний вид такого трубопровода. Механизм образования пробки в трубопроводе показан на рис. 18.

Реология и гидродинамика парафинистой нефти в области температуры, в которой происходит частичная кристаллизация парафинов, рассматривались в огромном количестве публикаций, посвященных кинетике кристаллизации и ее влиянию на изменение вязкости нефти во времени (см., например, недавние работы [48–59], где содержатся многочисленные ссылки на более ранние публикации).

Еще одним неприятным следствием кристаллизации парафинов при течении в длинных нефтепроводах, проложенных в холодных климатических зонах, является сжатие жидкости при понижении температуры [60], приводящее к образованию пустот и пор [61], поскольку как снижение температуры, так и образование кристаллов приводит к уменьшению объема текущей жидкости.

Современные подходы к пониманию механизмов и моделированию процессов образования отложений парафинов в трубопроводе при течении трехфазной системы – парафинистой нефти в присутствии воды и гидратов – рассмотрены в обзоре [62].

Влияние кристаллизации парафинов на реологию нефти иллюстрирует рис. 19, на котором видно, каким образом изменяются вязкостные свойства нефти при понижении температуры

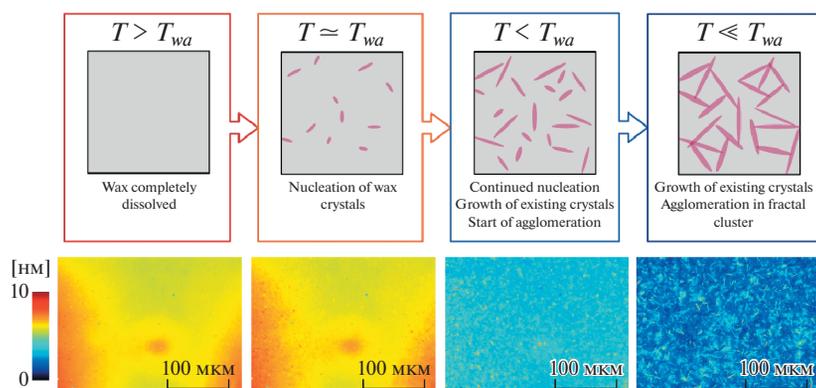


Рис. 18. Механизм образования пробки из закристаллизованных парафинов в трубопроводе при перекачке нефти [48].

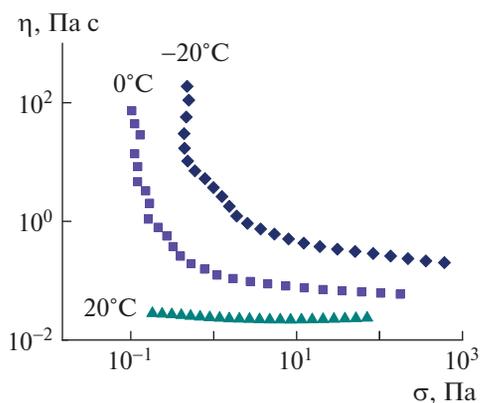


Рис. 19. Типичный характер изменения кривых течения парафинистой нефти при уменьшении температуры.

вплоть до формирования структуры (отражающейся величиной предела текучести) и недопустимого роста вязкости.

Естественным способом устранения кристаллизации можно назвать поддержание высокой температуры нефти, выше температуры кристаллизации парафинов. Однако это очень дорогостоящий вариант решения проблемы, связанный с огромными затратами энергии, особенно в холодных климатических зонах. В качестве оригинального решения этой проблемы было предложено использовать термохимические жидкости [63, 64] (такие как сульфат магния, хлорид аммония или нитрат натрия), введение которых в сырую нефть приводит к сильно экзотермическим реакциям с ростом температуры на десятки градусов.

Однако применение полимерных добавок остается более традиционным и вполне эффективным способом улучшения текучести парафинистой нефти. Этим способом достигаются два различных по своей природе результата. Первый – участие в сокристаллизации парафинов, что позволяет снизить температуру кристаллизации. Используемые для этих целей соединения называют депрессантами. Второй – образование множественных центров кристаллизации, что приводит к уменьшению размеров кристаллитов и тем самым препятствует образованию единой пространственной структуры.

Для сокристаллизации нужно определенное соответствие кристаллической структуры парафина и полимерной добавки, а депрессия температуры застывания определяется смещением линии переходов на тройной фазовой диаграмме. В научно-технической литературе снижение температуры кристаллизации принято оценивать по условным стандартизованным методикам и описывать термином температура застывания (pour

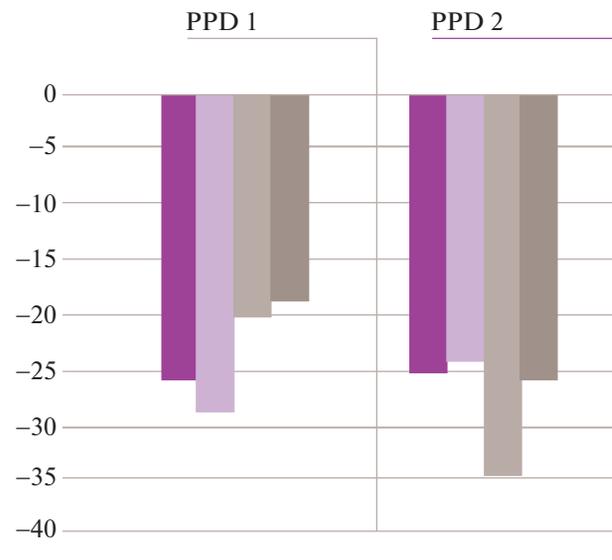


Рис. 20. Влияние депрессантов на снижение температуры четырех различных видов парафинистой нефти (по данным фирмы “Evonik Industries VISCOPLEX®”).

point), а также температура появления кристаллов (wax appearance temperature – WAT).

Обзор ранних исследований в этой области представлен в работе [65]. Разработка новых полимерных депрессантов активно продолжается в настоящее время. Описано большое количество различных депрессантов в основном путем использования сополимеров этилена с винилацетатом (EVA), гребнеобразных полимеров, а также гибридных систем с включением в полимер наночастиц [66]. Исследования в области поиска новых депрессантов ведутся в том числе с использованием натуральных продуктов [67], например производных различных растительных масел, обеспечивающих снижение температуры замерзания на десятки градусов при концентрации порядка 1000 ppm (т.е. 0.1%) [58, 68, 69].

Среди синтетических полимеров, используемых в качестве депрессантов, наиболее популярными объектами считаются сополимеры EVA [70] и сополимеры поли-*n*-алкилметакрилатов. Эффект от депрессантов может быть очень сильным, хотя он не универсален, а зависит от конкретного типа нефти. На рис. 20 представлены данные одной из фирм-производителя депрессанта. Снижение температуры застывания, определенное по ASTM D-97, было достигнуто применением 0.1% полиалкилметакрилатов, причем PPD-2 имеет большую длину алкильного радикала, чем PPD.

Результат множественного зародышеобразования как способа сохранения текучести парафинистой нефти при низких значениях температуры иллюстрирует рис. 21. Если формирование массивных сплошных структур при понижении тем-

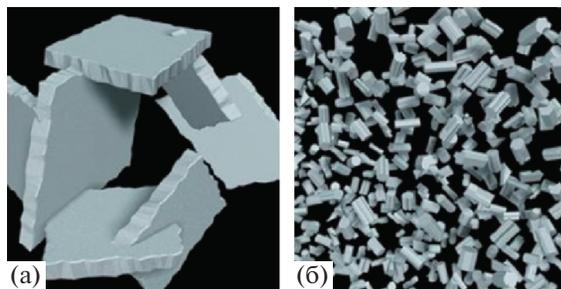


Рис. 21. Переход от образования единой структуры массивных кристаллических образований (а) к множественной кристаллизации на зародышах в объеме парафинистой нефти (б).

пературы приводит к образованию пробки, то множество мелких кристаллитов способствует повышению вязкости (как это всегда бывает в суспензиях при увеличении концентрации диспергированных твердых частиц), но нефть при этом все же сохраняет текучесть.

Зародышами кристаллизации выступают искусственные включения, это могут быть как полимеры, так и наночастицы различной природы. Наиболее качественными представляются гибридные системы, которые используют полимеры с включенными наночастицами [66, 71, 72]. В этом случае реализуются оба указанных выше механизма противодействия отложениям парафинов на стенках трубопроводов.

Несмотря на большое количество предлагаемых депрессантов, проблема устранения кристаллизации парафинов в реальных технологических условиях остается достаточно острой по мере расширения использования нефтяных полей в условиях Крайнего Севера.

Течение и снижение вязкости тяжелой нефти

По мере отчетливо надвигающегося постепенного истощения запасов легкой нефти, все более актуальной оказывается необходимость обращаться к добыче тяжелой нефти, тем более что разведанные запасы тяжелой, сверхтяжелой нефти и битумов составляют около 70% мировых запасов углеводородов (рис. 22), т.е. порядка 9–10 триллионов тонн [73].

Однако не очевидно, что использование такой нефти в будущем будет связано с ее транспортом по нефтепроводам, а не реализацией нефтехимической переработки в месте ее добычи. Тем не менее в настоящее время проблема транспорта тяжелой нефти до конца не решена. Основная суть состоит в ее высокой вязкости, неразрывно связанной с составом, а именно присутствием асфальтенов, которые даже в небольших количествах приводят к резкому росту вязкости [74].



Рис. 22. Соотношение разведанных запасов нефти различного типа.

Современные требования к трубопроводным системам ограничивают верхний диапазон допустимой для перекачки нефти уровнем в 0.4 Па·с (до недавнего времени этот предел был еще ниже — 0.2 Па·с) [75], в то время как даже минимальное значение вязкости тяжелой нефти составляет 2 Па·с. В настоящее время эта проблема решается смешением легкой и тяжелой нефти для того, чтобы достичь требуемых показателей по вязкости [76, 77]. Данный метод, однако, на практике ограничен требованием близости расположения источников нефти обоих типов.

Наиболее общим способом снижения вязкости до уровня, задаваемого условиями трубопроводного транспорта, является образование эмульсий типа нефть-в-воде или более сложных эмульсий типа вода-нефть-вода [78–85]. Причем полимерная составляющая играет существенную роль в стабилизации таких эмульсий. Так, рис. 23 демонстрирует, что применение различных ПАВ (X5 и X6 в данном примере) позволяет снизить вязкость сырой нефти (по стрелке) более чем в 30 раз, но эта система будет стабильной только при дополнительном использовании гидроэтилцеллюлозы.

Определенные сложности при этом методе снижения вязкости сырой нефти возникают на стадии деэмульгации — выделение нефти из эмульсии. Данную задачу можно решить при помощи синтетических соединений или (что экологически предпочтительнее) природных веществ, например хитозана [86]. Проблемы образования нефтяных эмульсий и деэмульгации рассмотрены в обзоре [87].

Следует заметить, что методы снижения гидродинамического сопротивления, рассмотренные выше для маловязкой нефти на основе эффекта Томса, в принципе не могут быть применены для тяжелой нефти, поскольку физической

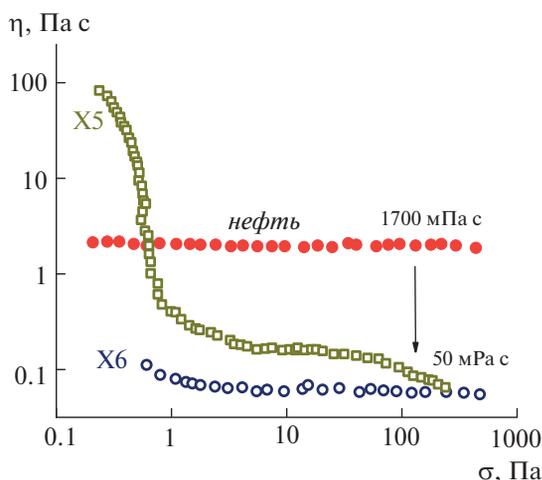


Рис. 23. Снижение вязкости сырой нефти путем создания эмульсии нефть-в-воде и стабилизации системы с помощью гидроксиэтилцеллюлозы [85].

основой этого метода служит подавление турбулентных вихрей, а такой режим течения не может реализоваться для тяжелой нефти из-за ее высокой вязкости.

Вместе с тем, предлагается использовать некоторые, в том числе вновь синтезируемые, полимеры для снижения гидродинамического сопротивления при транспорте тяжелой нефти. Их основная функция состоит в образовании коллоидных структур, включающих асфальтены, чтобы они не могли создавать непрерывной структуры в нефти. Предложено было использовать растворимые в нефти сополимеры на основе 4-винилпиридина и эфиров, способные формировать сильные водородные связи между молекулами асфальтенов и смол, превращая образующиеся комплексы в наноразмерные частицы [88]. В работе [89] описан новый класс нефтерастворимых четвертных сополимеров (названных квадриполимерами), полученных на основе амфифильных мономеров, октадецилакрилата, стирола и винилацетата. Добавление этих полимеров в количестве 0.5% в тяжелую нефть позволило снизить ее вязкость в 4–5 раз, что может быть очень перспективным для транспорта нефти с вязкостью порядка нескольких Па·с, но не выше. Тем не менее это направление использования полимеров для технологии тяжелой нефти продолжает оставаться предметом дальнейших исследований.

МОДИФИКАЦИЯ ОСНОВНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Полимеры широко используют в качестве модификаторов различных продуктов нефтехимии, включая и сами полимеры, которые во многих случаях выступают такими продуктами. Ниже бу-

дут кратко рассмотрены две важнейшие области такого применения, представляющие собой многотоннажные производства, — смазочные материалы и битумы различного назначения, прежде всего, для строительства и дорожных работ. Такие направления использования полимерных материалов имеют давнюю историю, давно воплотившуюся в стандартные и широко распространенные коммерческие материалы. Поэтому рассмотрены только принципиальные проблемы применения полимеров в этих областях.

Смазочные материалы

Основная техническая проблема применения смазочных материалов (масел) связана с требованием их использования в очень широком температурном диапазоне, перекрывающем диапазон бóльший 100 К. По-видимому, вряд ли может существовать универсальный смазочный материал, который использовался бы в таком широком диапазоне температуры. Поэтому, согласно рекомендациям SAE (Society of Automobile Engineers), существует номенклатура марок масел, различающихся по температурной области их применения. В связи с чем обозначена техническая задача — снизить температурный коэффициент вязкости так, чтобы при высокой температуре вязкость не становилась слишком низкой, а при пониженных значениях температуры масло не застывало (замерзало), превращаясь почти в твердое тело. Это достигается применением полимеров в качестве модификаторов температурной зависимости вязкости масел.

Температурную зависимость масел в инженерной практике, согласно ASTM D-2270, рекомендовано характеризовать вязкостным индексом VI, который выражается следующим образом:

$$VI = 100 \frac{L - U}{L - H},$$

где U — это кинематическая вязкость конкретного исследуемого масла при 40°C; L и H — значения вязкости стандартного (референтного) образца при 40 и 100°C, причем вязкость этого образца при 100°C должна быть такой же, как и у испытуемого масла.

Иногда в качестве показателя температурной зависимости вязкости также используют Q -фактор, определяемый как отношение значений удельной вязкости η_{sp} при 100 и 40°C:

$$Q = \frac{\eta_{sp}(100^\circ\text{C})}{\eta_{sp}(40^\circ\text{C})}$$

Введение полимера в масло призвано модифицировать эти показатели в сторону, диктуемую

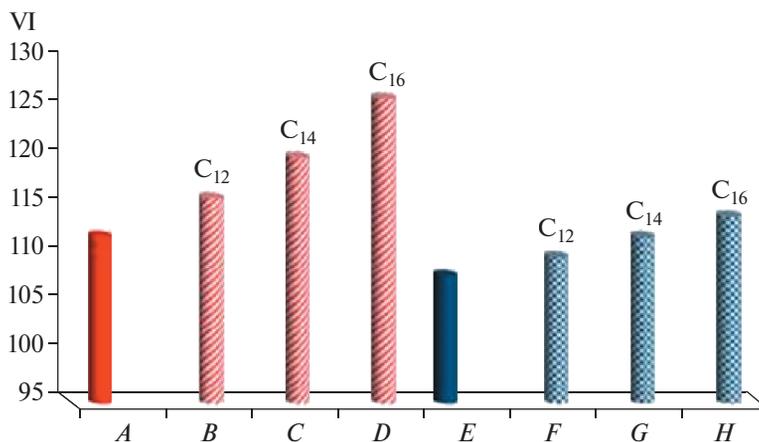


Рис. 24. Влияние длины алкильного блока в полиалкилацетатах (A–D) и полиалкилпирролидонах (E–H) на показатель VI, характеризующий температурную зависимость вязкости масла [90].

требованиями применения материала. На рис. 24 показано, каким образом добавление 3% полимера различной структуры влияет на значение VI.

Кроме влияния полимерного модификатора на значения VI в стандартизованных условиях установления этого показателя, на практике еще одним фактором, определяющим применение того или иного полимера, является оценка механохимической стабильности (по ASTM D-7109 или иному стандартизованному методу), поскольку масла эксплуатируются при высоких механических нагрузках – скорости и напряжении сдвига.

Помимо полимеров, данные по которым приведены на рис. 24, для модификации смазок применяют самые различные высокомолекулярные соединения – сополимера олефинов, полиалкилметакрилаты, гидрогенизированные бутадienstирольные сополимеры, полиизобутилен [91]. Однако роль полимерных модификаторов в маслах отнюдь не исчерпывается их влиянием на температурную зависимость вязкости. Введение полимеров может одновременно решать три различные задачи: влиять на вязкость, снижать трение и уменьшать износ. Это достигается, например, использованием органо-неорганических гибридных звездообразных полимеров [92]. Аналогичное влияние на поверхностные характеристики (трение и износ) оказывает также использование добавок полипропилена как модификатора масел [93]. Эта область изучения весьма обширно отражена в патентной литературе.

Несколько неожиданно полезным может оказаться применение полимерных добавок в смазочные масла для высокоскоростных подшипников скольжения (например, в центрифугах). Это возможное использование полимеров связано с тем, что в вязкоупругих растворах при высокой скорости деформации возникает значительное нормальное напряжение, отталкивающее враща-

ющийся ротор от стенок статора, тем самым стабилизируя положение вращающегося элемента подшипника (рис. 25).

Касательное напряжение σ и нормальное напряжение σ_N по-разному зависят от концентрации полимера в растворе (рис. 26). Поэтому существует определенное концентрационное окно (ограниченное на рис. 26 стрелками), в котором касательное напряжение еще остается ниже допустимого, а нормальное напряжение уже достигает требуемого уровня.

Битумы

При производстве битумов и материалов на их основе используют весьма значительные объемы полимерных материалов, что обусловлено, преж-

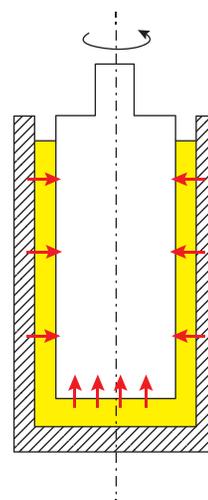


Рис. 25. Стабилизация вращающегося ротора в подшипнике скольжения под действием нормального напряжения.

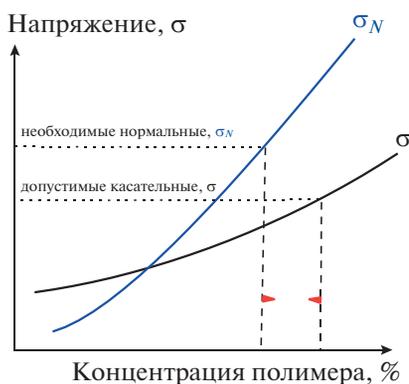


Рис. 26. Концентрационная зависимость напряжения касательного σ и нормального σ_N , определяющих желательный диапазон концентрации полимера в растворе.

де всего, массовым строительством автомобильных дорог с высококачественным дорожным покрытием. В настоящее время существуют строго стандартизированные реологические методы оценки свойств битумов, зафиксированные в России рядом государственных стандартов. Однако эти методы относятся к самому битуму как вяжущему (связующему) материалу, являющемуся только одним из компонентов в сложной асфальто-битумной композиции, используемой при укладке дорожного покрытия. В эту композицию входят также полимерные модификаторы, различные твердые наполнители и другие компоненты. Поэтому поиски оптимальных составов, включая полимерные компоненты, продолжают и направлены на улучшение потребительских свойств конечного продукта. При этом не может существовать универсально “наилучшей” композиции, поскольку требования к битумно-полимерной смеси существенно различаются в зависимости от климатических зон, в которых используется данный материал.

Наиболее популярный полимерный компонент — резиновая крошка, полученная из отработанных шин. Опыт применения такого материала превышает 50 лет. Использование этого полимерного компонента не только улучшает свойства конечного материала, но и способствует решению весьма неприятной экологической проблемы утилизации использованного продукта. В различных странах и регионах подобным способом избавляются от 10 до 80% изношенных шин, причём этот показатель непрерывно возрастает.

Применение резиновой крошки в качестве модификатора битума улучшает такие важные характеристики дорожных покрытий, как расширение температурного диапазона использования материала, эластичность, что, в частности, снижает такое неприятное явление, как образование

колеи, способствует снижению склонности к растрескиванию и износу. Однако всегда существует предел наполнения битума резиновой крошкой, выше которого применение полимера становится нецелесообразным.

Если использовать получение полимер-битумных композиций в качестве способа утилизации отработанных полимеров, то напрашивается применение различных полиэтиленов, составляющих огромную часть полимерного мусора, но он вряд ли эффективно влияет на технологические свойства битума [94]. Из числа других отходов основных производств предлагалось также использовать патоку, которая может частично заменять битум, будучи при этом биоразлагаемым веществом [95, 96]. Естественно, что “мода” на применение наночастиц не обошла и попытки их использования для модификации битума. Ведение таких частиц в небольшой концентрации заметно изменяет вязкоупругие свойства битумов [97].

При выборе полимера для получения полимер-битумных композиций общим правилом является то, что такая смесь оказывается наиболее эффективной тогда, когда полимер в композиции образует непрерывную структуру, совмещаясь или взаимодействуя с битумом. Так, интерес в этом отношении представляет бутадиен-стирольный блок-сополимер [98–100], в котором один из компонентов (полибутадиен) совмещается с углеводородными составляющими битума, тем самым образуя единую пространственную структуру материала [101].

Исследование характеристик полимер-битумных композиций важно для стандартизации и оценки свойств связующего. Но, в конечном счёте, определяющую роль той или иной композиции играет реология конечного материала, т.е. композиции, наполненной минеральными наполнителями [102].

Таким образом, модификация битума полимерными компонентами преследует две цели: во-первых, улучшение качества материала для конкретных (региональных условий и температурных зон) применений, во-вторых, для улучшения экологической ситуации при использовании отработанных полимерных изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает реальная производственная практика и многочисленные научные публикации в периодических изданиях, полимеры являются неперменной частью жидкостей, используемых в различных технологических операциях при добыче, транспортировке нефти и модификации нефтепродуктов, обеспечивая повышение их эффективности и качества конечных продуктов. Немаловажную роль при этом играют экологиче-

ские требования, тем более что симбиоз полимеров и продуктов нефтепереработки позволяет решать проблему переработки утилизированных полимерных материалов. При этом, в зависимости от целевых показателей, используют самые разнообразные синтетические и природные полимеры. Выбор полимеров диктуется конкретными задачами и условиями их применения. В особенности на выбор полимера влияют геологические структуры залегания нефти и расположение конкретных производств в различных климатических зонах.

В зависимости от того, для чего используются полимерные материалы, определяющими оказываются те или иные их свойства. Где-то решающую роль играет их вязкость, где-то эластичность. При использовании полимеров в нефтяной промышленности наиболее значимыми оказываются реологические свойства растворов полимеров. Хотя, во многих случаях имеют в виду вязкость, рассматривая полимеры в качестве загущающих агентов, но на самом деле, во многих ситуациях, в которых используют полимеры, решающая роль принадлежит способности полимеров и их растворов к упругим деформациям. Поэтому о возможности и целесообразности применения полимеров следует судить по комплексу их реологических свойств, включающему оценку как вязко-упругости, так и вязко-пластичности полимерных жидкостей в широком температурном диапазоне. Выше были приведены и рассмотрены многочисленные примеры, когда решающим фактором оказывается весь комплекс реологических свойств растворов полимеров. Можно полагать, что расширение областей применения методов количественной характеристики реологических свойств полимеров будет способствовать их более успешному и эффективному использованию в нефтяной промышленности.

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

Автор выражает благодарность М.П. Арининой и К.В. Зуеву, сотрудникам лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН, за участие в совместных работах по реологии нефти, а также В.Г. Куличихину за плодотворное обсуждение этих работ и настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malkin A. Ya., Oil as an Object of Rheology, *Petroleum Chemistry*, **59**, 10, 1092–1107 (2019).
2. Clark P.E. (1995-01-01). Drilling Mud Rheology and the API Recommended Measurements. *SPE Production Operations Symposium*. Soc. Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/29543-MS>. ISBN 9781555634483
3. Mao H., Qiu Zh., Shen Zh., Huang W.J., *Petrol. Sci. Engng*, **129**, 1–14 (2015).
4. Li M.-Ch., Wu Q., Song K., Qing Y., Wu Y. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **7**(8): 5006–5016 (2015).
5. Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. *Powder Techn.*, **272**: 113–119 (2015).
6. Kusriani E., Suseno B., Khalil M., Nasruddin, Usman A. *E3S Web of Conferences*. 3rd i-TREC 2018. **67**, 02007 (2018).
7. Cheraghian G., Wu Q., Mostofi M., Li M.-Ch., Afrand M., Sangwai I.S. *Coll. Surfaces A: Physicochem. Engng Aspects*, **555**, 339–350 (2018).
8. Elkatatny S., *Arabian J. Sci. Engng*. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03720-1>
9. Gamal H., Elkatatny S., Basfar S., Al-Majed A. *Sustainability*, **11**, 6714 (2019).
10. Rana A., Khan I., Ali Sh., Saleh T.A., Khan S.A. *Ebefry and Fluids*, **34**(8), 9515–9523 (2020).
11. Muggeridge A., Cockin A., Webb K., Frampton H., Collins J., Moulds T., Salino P. *Phil. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **372**, 20120320 (2006).
12. Rock A., Hincapie R.E., Tahir M., Langanke N., Ganzer L. *Polymers*, **12**(10), 2276 (2020).
13. Clarke A., Howe A.M., Mitchell J., Staniland J.L., Hawkes L.A. *SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery 1215 Conference*, Aug. 2015. <https://doi.org/10.2118/174654-MS>
14. Jouenne S., Levache B. *J. Rheol.*, **64**, 1295–1313 (2020).
15. Lai N., Qin X., Ye Zh., Peng Q., Zhang Y., Ming Zh. *J. Chem., Art.*, ID 824785 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/824785>
16. Ding H., Geng J., Lua Y., Zhao Y., Bai B. *Fuel*, **267**, 117098 (2020).
17. Sun X., Zhang Y., Chen G., Gai Zh. *Energies*, **10**, 345 (1–33) (2017).
18. ShamsiJazeyi H., Miller C.A., Wong M.S., Tour J.M., Verduzco R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**(15), 40576 (1–13) (2014).
19. Raffa P., Antonius A., Broekhuis A.A., Picchioni F., *J. Petrol Sci. Engng.*, **145**, 723–733 (2016).
20. Patel J., Borgohain S., Kumar M., Rangarajan V., Somasundaran P., Sen R., *Renewable and Sustainable Energy Review*, **52**, 1539–1558 (2015).
21. Safdel M., Abaz M.A., Daryasafar A., Jamialahmadi M., *Renewable and Sustainable Energy Review*, **74**, 159 (2017).
22. Nikolaeva Ch., Gutierrez T., *Front. Microbiol.*, 17 January 2020. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02996>
23. Iglauer S., Wu Y., Shuler P., Tang Y., Goddard III W.A., *J. Petroleum Sci. Engng.*, **71**, 23 (2010).
24. Negin C., Ali S., Xie Q., *Petroleum*, **3**(2), 197–211 (2017).
25. Hong Ch.H., Jang Ch.H., Choi H.J., *Polymers*, **7**, 1279–1298 (2015).
26. Hadri F., Guillou S., *Intern. J. Engng Sci. Techn.*, **2**, 6876 (2010).
27. Nesyn G.V., Sunagatullin R.Z., Shibaev V.P., Malkin A. Ya., *J. Petrol. Sci. and Engng*, **161**, 715–725 (2018).
28. Калашиников В.Н. Препринт № 420 Института проблем механики АН СССР. 1989.

29. Eshghinejadfard A., Sharma K. Dominique Thévenin K., *J. Hydrodynamics*, **29**(5): 871–878 (2017).
30. Graham M.D., *Phys. Fluids*, **26**(10), 101301 (2014).
31. Mucharam L., Rahmawati S., Ramadhani R., *Modern Appl. Sci.*, **12**(1), 112–121 (2018).
32. Mohammadtabar M., Sanders R.S., Ghaemi S., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **283**, 104347 (2020).
33. Dai X., Liu C., Zhao J., Li L., Yin Sh., Liu H., *ACS Omega*, **5**(26), 15931–15935 (2020).
34. Soares E.J., *J. Non-Newton Fluid Mech.*, **276**:104225 (2020).
35. Лусин Ю.В., Сёмин С.Л., Зверев Ф.С., *Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов*, № 3(11), 6–11 (2013).
36. Zhou, Y., Shah, S. N., & Gujar, P.V., *SPE Production & Operations*, **21**(01), 134–141 (2006).
37. Ayegba P.O., Edomwonyi-Otu L.C., Yusuf N., Abubakar A., *Wiley Online Library, Engineering Reports* (2020).
<https://doi.org/10.1002/eng2.12294>
38. Gasljevic K., Aguilar G., Matthys E.F., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **84**(2–3), 131–148 (1999).
39. Edomwonyi-Otu L.C., Simeoni M., Angeli P., Campolo M., *Niger J. Eng.*, **22**(2): 1–5 (2016).
40. Loyseau X.F., Verdin G., Brown L.D., *J. Pet. Sci. Eng.*, **162**, 1 (2018).
41. Abdul-Hadin A.A., Khadom A.A., *Chinese J. Engng*, Article ID 321908 (2013).
42. Tuan N.A., Mizunuma H., *J. Rheol.*, **57**(6), 1819–1832 (2013).
43. Rodrigues R.K., Silva L.A., Vargas G.G., Loureiro B.V., *J. Surfactants and Detergents*, *Wiley Online Library* (2019).
<https://doi.org/10.1002/jsde.12354>
44. Huang Ch., Lin Y., Li B., Gou J., Wang W., Chen K., Yang X., Zhou H., *Chem. Engng Trans.*, **81**, 1261–1266 (2020).
45. Chai Y., Li X., Geng J., Pan J., Yalong Huang Y., i Jing D., *Coll Polymr Sci.*, **297**(7–8), 1025 (2019).
46. Gu Y., Yu S., Mou J., Wu D., Zheng S., *Materials*, **13**, 444 (2020).
47. Mansourian R., Mousavi S.M. Michaelides E.E., *Appl. Nanoscience* (2020).
<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01597-3>
48. Mendes R., Vinay G., Coussot Ph., *Energy Fuels*, **31**, 395 (2017).
49. Dimitriou Ch.J., McKinley G.H., *Soft Matter.*, **10**, 6619 (2014).
50. Mendes R., Vinay G., Ovarlez G., Coussot Ph., *J. Rheol.*, **59**, 703 (2015).
51. Malkin A. Ya., *Thermochimica Acta*, **624**, 82 (2016).
52. Geri M., Venkatesan R., Sambath K., McKinley G.H., *J. Rheol.*, **61**, 427 (2017).
53. Seyyedbagheri H., Mirzayi B., *Energy Fuels*, **31**, 8061 (2017).
54. Geest Ch. van der, Bizotto Guersoni V.C., Merino-Garcia D., Bannwart A.C., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **247**, 188 (2017).
55. Chala G.T., Sulaiman Sh.A., Japper-Jaafar A., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **251**, 69–87 (2018).
56. Liu H., Lu Y., Zhang J., *J. Rheol.*, **62**, 527 (2018).
57. Legnani A., Santos T.G.M., Andrade D.E.V., Negrão C.O.R., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **285**, 104376 (2020).
58. Rangunathan Th., Husin H., Wood C.D., *Appl. Sci.*, **10**(2), 479 (2020).
59. Abedi B., Rodrigues E.C., Souza-Mendes P.R. de, *J. Rheol.*, **64**, 1237 (2020).
60. Kumar L., Paso K., Sjöblom J., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **223**, 9–19 (2015).
61. Phillips D.A., Forsdyke I.N., McCracken I.R., Ravenscroft P.D., *J. Petrol Sci, Engng*, **77**(3–4), 237 (2011).
62. Liu Zh., Li Y., Wang W., Song G., Lu Zh., Ning Y., *Energy Fuels*, **34** (11), 13350 (2020).
63. Alade O.S., Mahmoud M., Hasan A., Al-Shehri D., Al-Nakhli A., Bataweel M., *Energy Fuels*, **33**, 5538 (2019).
64. Alade O.S., Amjed Hassan A., Mahmoud M., Dhafer Al-Shehri D., Al-Majed A., *ACS Omega*, **5**, 4313 (2020).
65. Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K.G., *J. Dispersion Sci. Techn.*, **36**(2), 213 (2014).
66. Li N., Mao G., Shi X., Tian S., & Liu, Y., *J. Dispersion Sci. Techn.*, **39**(8), 1165 (2017).
67. Deka B., Sharma R., Mahto V., *J. Petrol. Sci. Engng*, **191**, 107153 (2020).
68. Azeem A., Kumar R., Pal B., Naiya T.K., *J. Petrol. Sci. Techn.*, **38**(3), 185 (2020).
69. Afdhol M.Kh., Hidayat F., Hasibuan R., M. Yudatama Hasibuan M.Y., Siregar Ch.P., *J. Earth and Energy Engng*, **9**(2), 3922 (2020).
70. Marenov B.T., Nadirov K.S., Zhantasov M.K., Nadirov R.K., *Intern. J. Chem Engng, Art.*, Article ID 4195382 (2020).
71. Anisuzzaman S.M., Fong Y.W., *J. Adv. Research in Fluid Mech. Thermal Sci.*, **48**(1), 53 (2018).
72. Yao B., Li Ch., Yang F., Sun G., *Clays and Clay Minerals*, **66**(3), 233 (2018).
73. Alboudwarej H. et al., (всего 21 автор), *Oilfield Rev.*, **18**(2): 34–53 (2006).
74. Malkin A. Ya., Rodionova G., Simon S., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G., Sjöblom J., *Energy Fuels*, **30**, 9322 (2016).
75. Muñoz J.A.D., Ancheyta J., Castañeda L.C., *Enege Fuels*, 2016, **30**, 8850 (2016).
76. Grannam M.T., Hasan Sh.W., Abu-Jdayil B., Esmail M., *J. Petrol. Sci. Engng*, **81**, 122 (2012).
77. Arinina M., Zuev K., Kulichikhin V., Malkin A., *J. Dispersion Sci. Techn.*, **40**, 1 (2019).
78. Ashrafizadeh S.N., Kamran M., *J. Petrol. Sci. Engng*, **71**(3–4), 205 (2010).
79. Usman U.A., Jimme M.A., *Niger. J. Techn.*, **35**(2), 370 (2016).
80. Kumar Sh., Mahto V., *Petrol. Sci.*, **14**, 372(2017).
81. Zadyмова N.M., Skvortsova Z.N., Transkine V.Yu., Kulikov-Kostyushko F.A., Kulichikhin V.G., Malkin A. Ya., *J. Petrol. Sci. Eng.*, **149**, 522 (2017).
82. Malkin A., Zuev K., Arinina M., Kulichikhin V., *Energy Fuels*, **32**(11), 11991 (2018).
83. Parhamfar M., Bayat Z., Parhamfar M., Hassanshahian M., Hosseini S., *J. Petrol. Environmental Biotechn.*, **8**(2), 1000369 (2018).

84. Yu F., Jiang H., Fan Zh., Xu F., Su H., Li J., *Energy Fuels*, **33**(7), 5961 (2019).
85. Arinina M.P., Zuev K.V., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya., *ACS Omega*, **5**(27), 16460 (2020).
86. Vidal R.R.L., Desbrières J., Borsali R.B., *Separation Sci. Techn.*, **55**(5), 1 (2020).
87. Abdulredha M.M., Aslina S., Luqman H., Abdullah Ch., *Arab. J. Chem.*, **13**(3), 3403 (2020).
88. Lv X., Fan W., Wang Q., Luo H., *Energy Fuels*, **33**(5), 4053 (2019).
89. Mao J., Liu J., Peng Y., Zhang Zh., Zhao J., *Energy Fuels*, **32**(1), 119 (2018).
90. Ahmed N.S., Nassar A.M. Nasser R.M., *Industrial Lubrication Tribology*, **67**(5), 425 (2015).
91. Martini A., Ramasamy U.Sh., Len M., *Tribology Lett.*, **66**, 58 (2018).
92. Ravensteijn B.G.P. van, Zerdan R.B., Seo D., Cadirov N., Watanabe T., Gerbec J.A., Hawker C.J., Israelachvili J.M., Helgeson M.E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**(1), 1363 (2019).
93. Sędkak P., Beata Białobrzaska B., Stawicki T., Kostencki P., *Intern. J. Polym. Sci.*, Article ID 9123586 (2017).
94. Ghuzlab Kh.A., Al-Khateeb Gh.G., Qasem Y., *Athens J. Techn. Engng*, **2**, 75–88 (2015).
95. Mose G.Y., Ponnurangam P., *Int. J. Res. Innov. Appl. Sci.*, **III**, 54–58 (2019).
96. Hareru W., Ghebrab T., *Appl. Sci.*, **10**, 1931(2020).
97. Yalçın E., Yılmaz M., Kök B.V., Çeloğlu M.E., *6th Euro. Asphalt & Euro bitume Congr.* 1–3 June 2016, Prague, Czech Rep. (2016).
98. Bai M., *Constr. Build. Mater.*, **150**, 766 (2017).
99. Laukkanen O.-V., Soenen H., Winter H.H., Seppälä J., *Constr. Build. Mater.*, **179**, 348 (2018).
100. Ren Sh., Liu X., Fan W., Wang H., Erkens S., *Materials*, **12**, 3683 (2019).
101. Shan L., Xie R., Wagner N., He H., Liu Y., *Fuel.*, **253**, 1589 (2019).
102. Huang W., Wang D., He P., Long X., Tong B., Tian J., Yu P., *Appl. Sci.*, **9**, 1023 (2019).

УДК 541.64:547.458.81:532.7

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ КОАГУЛЯЦИИ РАСТВОРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В *N*-МЕТИЛМОРФОЛИН-*N*-ОКСИДЕ ИЗОБУТАНОЛОМ

© 2021 г. И. С. Макаров^а, Л. К. Голова^а, М. И. Виноградов^а, М. В. Миронова^а, Н. А. Архарова^б, В. В. Клечковская^б, В. Г. Куличихин^{а,*}

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^бФедеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

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

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 26.05.2021 г.

Рассмотрена эволюция морфологии растворов целлюлозы в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде при осаждении “мягким” осадителем – изобутиловым спиртом при разной температуре. Методами оптической интерферометрии, а также оптической и растровой электронной микроскопии исследован механизм фазового разделения системы с формированием полимерной фазы в зависимости от температуры спирта. Показано, что в случае осадителя комнатной температуры по фронту осаждения появляется гетерогенная пленка с укрупняющейся по толщине капельной текстурой. При высокой температуре спирта коагуляция раствора происходит в две стадии. На первой стадии совершается струйное проникновение осадителя в прядильный раствор, приводящее к формированию вакуолей. Распад раствора на фазы протекает в пределах вакуолей как микрореакторов с образованием концентрированной по полимеру оболочки и разбавленной по полимеру фазы в полости вакуоли. На второй стадии осадитель диффундирует через оболочку вакуоли в объем раствора и вызывает его равномерное осаждение. Визуализирован процесс формирования вакуолей. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проанализирован поперечный скел пленки. Установлено различие в содержании атомов С, N и O на стенках вакуолей и в области пленки с однородной ячеистой морфологией.

DOI: 10.31857/S2308114721020035

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза – один из самых распространенных полимеров, который постоянно привлекает к себе внимание ученых и технологов [1]. Волокна, пленки и мембраны на основе целлюлозы по праву можно отнести к высокотехнологичным продуктам. Целлюлозные продукты являются биоразлагаемыми, что исключительно важно с точки зрения экологии. Так как температура плавления целлюлозы превосходит температуру ее деструкции, то целлюлозу перерабатывают через растворы. При этом растворяют или собственно целлюлозу, или ее производные (обычно, эфиры), продукты которых либо омыляются до исходной целлюлозы, как в случае вискозного процесса формирования волокон, либо используются как таковые (ацетаты целлюлозы, гидроксикалцеллюлозы, соли карбоксиметилцеллюлозы и т.д.) [2].

Структурные особенности, в частности высокая энергия кристаллической решетки целлюло-

зы I, фиксируемой одной межмолекулярной и двумя внутримолекулярными водородными связями, ограничивают число потенциальных прямых растворителей [3]. Среди описанных в литературе прямых растворителей целлюлозы, в число которых входят ионные жидкости, водные растворы NaOH, ДМАА–LiCl, водные растворы хлорида цинка, N₂O₄–ДМФА, ортофосфорная кислота [4–12], особое место занимает *N*-метилморфолин-*N*-оксид (ММО) [13, 14]. Спустя четверть века на смену экологически неприемлемому вискозному процессу был разработан альтернативный процесс на основе ММО, ставший популярным в промышленности [15]. Такую востребованность можно объяснить его высокой растворяющей способностью по отношению к целлюлозе [16], возможностью практически 100%-ной регенерации [17] и отсутствием вредных выбросов в технологическом процессе.

Гидратцеллюлозные волокна, получаемые по этому процессу, имеют торговую марку “Lyocell” (Лиоцелл). Они характеризуются высокоорганизованной структурой и механическими параметрами, превышающими таковые у вискозных волокон. Морфология и структура волокон и пленок, изготавливаемых по ММО-процессу, на настоящий момент, остаются в числе самых дискуссионных вопросов [18, 19]. В литературе [20–22] долгое время существовало представление о том, что морфология волокон Лиоцелл, выделенных из растворов путем формования в водной осадительной ванне, достаточно однородная и имеет тенденцию к фибриллизации в условиях текстильной переработки. Диаметр микрофирилл равен 80–100 нм. Столь тонкая структура практически не выявляется на поперечных срезах.

Однако дальнейшие исследования в этом направлении продемонстрировали, что в ряде случаев волокно характеризуется неоднородной градиентной структурой: более пористой оболочкой и нанопористым ядром [23–25]. Так, в работе [26] акцентируется внимание не только на морфологии сердцевинных волокон, сформированных ориентированными параллельными фибриллами, соединенными аморфными областями, но и на морфологии аморфной, эластичной поверхностной оболочки. Толщина оболочки изменяется от 60 до 180 нм, и она состоит из двух слоев: внешнего тонкого, в котором макромолекулы целлюлозы плохо ориентированы, и внутреннего с более высокой молекулярной ориентацией. Описанная в данной статье морфология отличается от традиционной морфологии поперечного сечения волокон, полученных из растворов целлюлозы с применением жесткого коагулянта. Обычно в результате быстрых массообменных процессов оболочка плотная и в ней высокая молекулярная ориентация, в то время как ядро, где фазовые превращения лимитируются диффузией осадителя, более рыхлое и менее ориентированное. Существование аналогичных морфологических неоднородностей в поперечных сколах волокон (пленок) по типу “ядро–оболочка” неоднократно было выявлено в предыдущих работах, посвященных изучению волокон и пленок, сформированных по ММО-процессу [27, 28].

Авторы работы [29] показали, что система пор в волокнах, формирующаяся при использовании жесткого осадителя, может изменяться в процессе обработки волокон в циклическом режиме сушка–смачивание. При удалении воды маленькие поры “схлопываются”, в то время как обратный процесс – смачивание водой высушенных волокон – приводит к частичному возврату к исходным размерам пор, но оставляет часть пор закрытыми. Общая пористость в ходе таких циклов также уменьшается по сравнению с пористостью свежесформованного волокна.

Основным фактором, характеризующим морфологические особенности волокна, являются условия формования, чаще всего определяемые такими сравнительными терминами, как “мягкость” и “жесткость”. Среди факторов, создающих мягкие или жесткие условия формования, главными считаются природа и температура осадителя [30], т.е. его термодинамическая активность по отношению к раствору (или скорее к растворителю), вызывающая распад раствора на фазы и выделение полимера [31–34].

Таким образом, для определения условий формования с точки зрения мягкости (жесткости) процесса фазовых превращений раствора и, соответственно, направленного формирования структуры и морфологии получаемых пленок и волокон определяющим является выбор осадителя и его активность в зависимости от температуры. Как правило, традиционный ММО-процесс осуществляется с водным осадителем, в котором постепенно накапливается растворитель. Однако с научной точки зрения было бы чрезвычайно интересно использовать и другие, более мягкие осадители, в частности спирты. Детальному анализу морфологии волокон и пленок, формирующихся и сформированных из растворов целлюлозы в ММО в присутствии типичного представителя этого класса соединений – изобутанола, и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали 12%-ные растворы целлюлозы (Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, Россия) – степень полимеризации 600, равновесное влагосодержание ~8%, массовое содержание α -целлюлозы в сухом остатке ~94% – в моногидрате *N*-метилморфолин-*N*-оксида (“Demoschem”, Китай) – содержание воды 13.3%, $T_{пл} \sim 76^\circ\text{C}$. Перед приготовлением прядильных растворов целлюлозу с растворителем подвергали твердофазной активации согласно методике [35]. Термоокислительную деструкцию подавляли введением в систему 0.5% пропилгаллата (“Sigma-Aldrich”, США). Текущие растворы получали путем нагревания активированных твердых смесей до 100°C . В качестве осадителя использовали изобутиловый спирт (квалификации ч.д.а.) (Общество с ограниченной ответственностью “Компонент-Реактив”, Россия). Более подробно методика изготовления целлюлозных пленок и волокон описана в работе [28].

Совместимость системы ММО–спирт и фазовое состояние раствора целлюлозы в ММО при осаждении спиртом изучали методом оптической интерферометрии. Методика проведения эксперимента не отличалась от традиционной [36, 37]. В случае системы ММО–изобутиловый спирт измерения вели в изотермическом режиме, ступен-

чато повышая температуру в интервале 25–90°C. Анализ интерференционных картин позволяет построить профили концентрации компонентов в диффузионной зоне и диаграммы фазового состояния [38]. Моделирование процесса формирования пленок или волокон осуществляли при контакте прядильного раствора целлюлозы с изобутиловым спиртом при фиксированной температуре ячейки (25°C) и двух разных значениях температуры спирта (25 и 90°C), соответствующих “холодному” и “горячему” осадителю.

Морфологию растворов, а также их осаждение исследовали методом оптической микроскопии на микроскопах “Биомед-6ПО” (“Биомед”, Россия) и “Voetius” (“VEB Kombinat Nadema”, Германия) с нагревательным предметным столиком. Поверхность и торцы образцов изучали на сканирующем оптическом микроскопе “Микромед MC-2-ZOOM Digital” (Россия). Морфологию поверхности и поперечных сколов высушенных целлюлозных пленок исследовали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе “FEI Scios” (США) при ускоряющем напряжении менее 1 кВ в режиме вторичных электронов. Содержание углерода, азота и кислорода на разном расстоянии от поверхности пленки, полученной после осаждения в изобутанол при температуре осадителя 90°C, промывания спиртом и сушки, контролировали с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра “EDAX” на микроскопе “Quanta 2003D” (“FEI”, США) при ускоряющем напряжении 2 кВ [39, 40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено ранее [18, 28, 41], система моногидрат ММО–изобутанол характеризуется кристаллическим равновесием. На фазовой диаграмме (рис. 1) показано, что при температуре ниже линии ликвидуса и объемном соотношении компонентов изобутанол : ММО = от 0.4 : 0.6 до 0 : 1 система двухфазна и представляет собой смесь изобутанола и кристаллов ММО.

На рис. 2 представлены фотографии кристаллов ММО в изобутаноле при комнатной температуре в проходящем свете и скрещенных поляроидах. Видно, что кристаллы имеют пластинчатую форму и их размеры могут достигать сотен микрон. Выше линии ликвидуса, особенно в областях, максимально близких к границе фазового распада, в системе образуются аддитивные соединения – сольваты ММО–изобутанол. Сольватация всех функциональных, полярных групп ММО молекулами изобутанола и большие стерические размеры сольватов делают их инертными по отношению к целлюлозе [28]. Появление кристаллов ММО или координационных сольватных комплексов при формировании волокон (пленок)

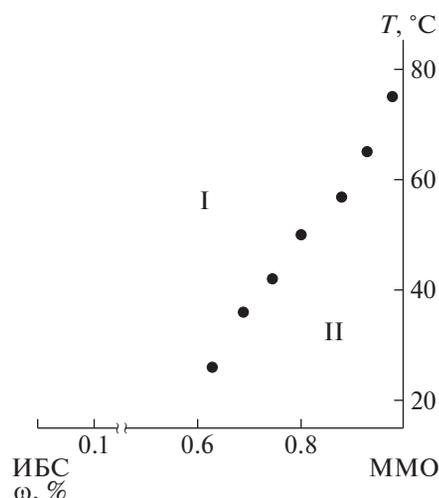


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ММО–изобутанол: I – раствор, II – двухфазная система изобутанол–кристаллический ММО.

сопряжено с образованием дефектной морфологии в готовом изделии.

Методами оптической интерферометрии и микроскопии были проанализированы процессы взаимодиффузии и коагуляции целлюлозы при контакте растворов целлюлозы в ММО с жестким осадителем – водой и изобутанолом различной температуры, который, в силу своей природы, является мягким осадителем (рис. 3 и 4). В первые секунды контакта раствора с водой происходит активная взаимодиффузия растворителя и осадителя, сопровождающаяся формированием в диффузионной зоне (ЗД) монолитной прозрачной пленки (обозначена звездочкой), характеризующейся собственным коэффициентом преломления, а следовательно, и параметрами интерференционных полос. Согласно данным электронной микроскопии [42], в случае жесткого осадителя – воды, при контакте с раствором целлюлозы в ММО при комнатной температуре образуется пленка, имеющая плотную микрогетерогенную структуру, определяющую последующую кинетику процессов диффузии и структурообразования. Плотная структура поверхностного слоя приводит к снижению скорости диффузии молекул осадителя, но, в то же время, вследствие высокого энергетического сродства осадителя к растворителю обеспечивает равномерность распада системы на фазы, т.е. коагуляции раствора.

Если система ММО–целлюлоза–вода в процессе коагуляции остается трехкомпонентной, причем реагенты обладают высоким сродством друг к другу, то при переходе к изобутанолу, более мягкому осадителю, система раствор–осадитель становится четырехкомпонентной и сродство между компонентами существенно различно.

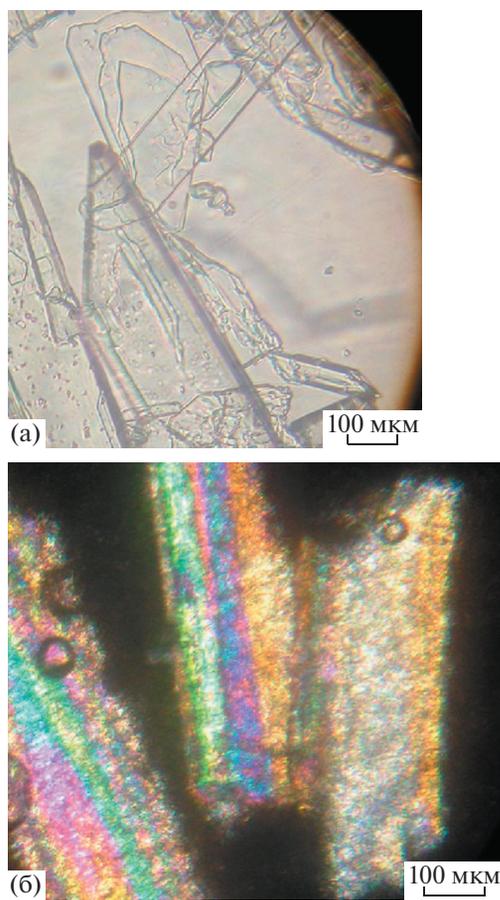


Рис. 2. Фотографии кристаллов ММО в изобутаноле в проходящем поляризованном свете (а) и скрещенных поляроидах (б).

В этих условиях массообменные процессы при контакте целлюлозного раствора со спиртовым осадителем приобретают более сложный характер. При переходе от жесткого осадителя к мягкому первичная структура целлюлозы изменяется от микрогетерогенной до однородной сетчатой.

Так, на интерферограмме (рис. 3б) можно видеть диффузионную зону, которая со стороны осадителя становится более узкой по сравнению с таковой в случае воды. Возможно, именно снижение скорости коагуляции способствует образованию гетерогенного (темного на интерферограмме) слоя на границе раздела фаз. Дальнейшие массообменные процессы приводят к расширению темной области формирующейся гелеобразной пленки и появлению в зоне взаимодиффузии со стороны раствора мелких капель. Как показано в работе [28], изобутанол проявляет большее сродство к воде, чем ММО, и способен “отнимать” воду у кристаллогидрата растворителя. По всей видимости, диффузия изобутанола в полимерный раствор в результате потери кристаллизационной воды молекулами ММО и, соответ-

ственно, поглощения воды спиртом инициирует процесс перераспределения воды в системе. При превышении предельного порога совместимости система изобутанол–вода расслаивается, и на границе диффузионной области с раствором появляются мелкие капли, обогащенные водой.

Повышение температуры ускоряет процессы взаимной диффузии, при этом со стороны раствора образуются крупные капли (рис. 3в), т.е. процесс распада системы на фазы ускоряется, а характер фазовых и физико-химических трансформаций сохраняется. Непрозрачность коагуляционной зоны указывает на гетерофазную морфологию целлюлозной гелеобразной пленки.

Скорость массообменных процессов в системе раствор целлюлозы–осадитель была оценена по распространению фронта диффузии в диффузионной зоне со стороны осадителя (рис. 3). Очевидно, что для спиртового осадителя при комнатной температуре процесс коагуляции протекает с меньшей скоростью, чем для воды в тех же условиях. С использованием общепринятых методов расчета [36] определена концентрация растворителя, перешедшего в осадитель через 1 мин после контакта компонентов. На рис. 4 показано положение фронта диффузии, приведенное для наглядности к единой начальной точке. В случае изобутанола доли продиффундировавшего ММО составили ~ 0.15 и ~ 0.2 при 25 и 90°C, в случае воды ~ 0.3 при 90°C. Значит, чем больше ММО перешло в осадитель, тем интенсивнее прошел процесс коагуляции. Такие данные косвенно подтверждают то, что вода проявляет себя как более активный осадитель по сравнению со спиртом. Положение фронта диффузии через 1 мин после начала контакта раствора и осадителя – еще одна характеристика, позволяющая сравнить интенсивность протекающих процессов в различных коагулянтах. Координаты “фронта” оказались равными ~ 0.25 и ~ 0.5 мм при 25 и 90°C для изобутанола и ~ 0.9 при 90°C для воды, что наглядно демонстрирует активность процесса коагуляции целлюлозы при воздействии изобутанола различной температуры на раствор в первые минуты контакта. Исследование морфологии целлюлозных пленок, полученных после выдержки раствора в течение 30 мин в контакте с изобутанолом комнатной и повышенной температуры (рис. 5), позволило выявить эволюцию морфологических превращений в рассматриваемых системах на более глубоких стадиях процесса осаждения. На микрофотографии (рис. 5а) видно, что при осаждении капли целлюлозного раствора в результате взаимодиффузии изобутанола и ММО, протекающей при комнатной температуре, по границе раздела фаз формируется пленка однородной структуры, далее по толщине пленки образуется микрокапельная текстура, переходящая в крупнокапельную. Равномерный поток мягкого оса-

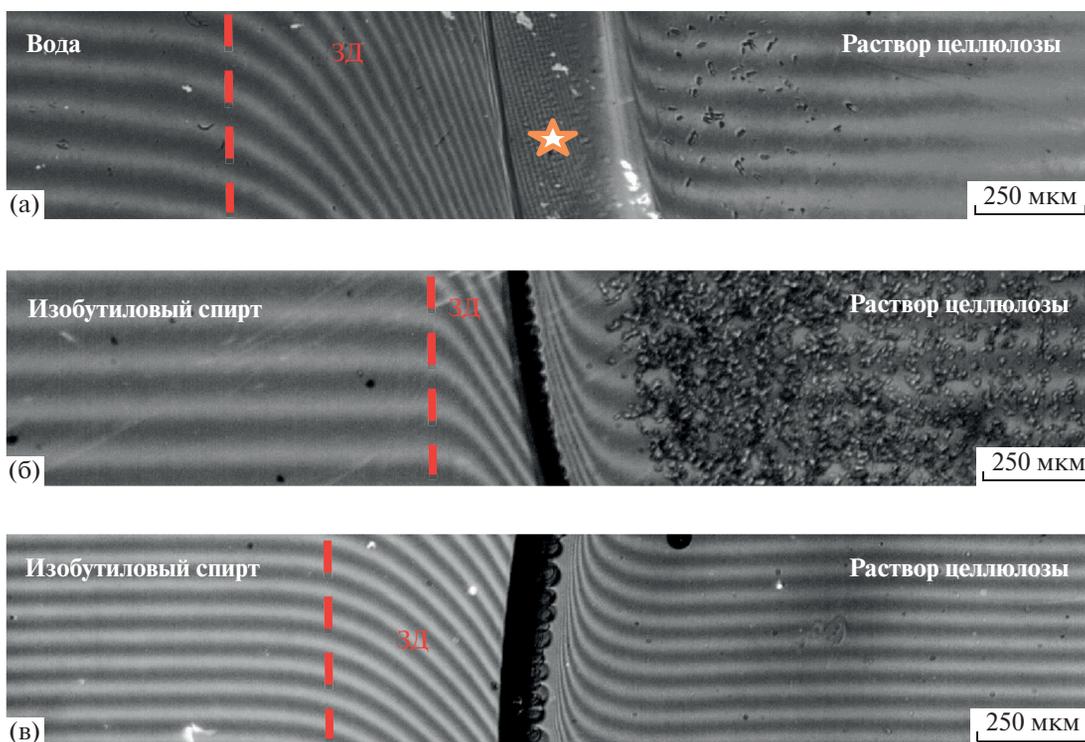


Рис. 3. Интерференционные картины зоны диффузионного взаимодействия 12%-ного раствора целлюлозы в ММО с водой (а) и изобутаноле (б, в). Температура воды 25°С (а), изобутанола 25 (б) и 90°С (в); время контакта компонентов 1 мин.

дителя, проходящий через внешнюю плотную пленку в раствор, инициирует фазовое разделение, в результате чего появляется ячеистая структура, в которой стенки ячеек образованы высококонцентрированной полимерной фазой, а полости, имеющие сферическую форму, заполнены низкоконцентрированной фазой целлюлоза–ММО–вода–изобутанол. Система не достигает полного распада на фазы из-за высокой вязкости высококонцентрированной фазы раствора. Таким образом, образующаяся по фронту осаждения пленка гетерогенна, а внутри капель – асимметрична по составу. Следовательно, в случае мягкого осадителя комнатной температуры формируется гетерогенная пленка с укрупняющейся по толщине текстурой.

Повышение температуры осадителя увеличивает скорость процесса взаимодиффузии. Преобладание кинетического фактора при распаде системы на фазы приводит к значительным изменениям морфологической картины. На обращенной к раствору поверхности высаживаемой пленки формируется система струек (микро- и макровакуолей), вытянутых перпендикулярно фронту диффузии, с четкой межфазной границей. Фронтальные области вакуолей в виде полусфер выходят из диффузионной зоны в фазу целлюлозного раствора. По-видимому, формирова-

ние вакуоли происходит в результате прорыва тонкой межфазной пленки из-за высокого термодинамического сродства изобутанола к такому компоненту раствора, как вода. В образовавшийся разрыв устремляется осадитель, который пре-

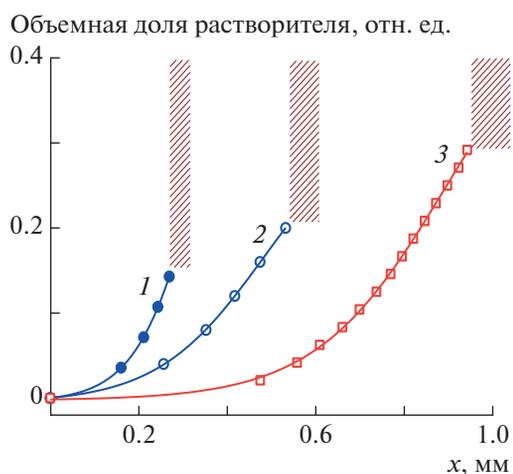


Рис. 4. Положение фронта диффузии, оцененное по доле ММО, перешедшего в осадители изобутанол (1, 2) и воду (3), через 1 мин после контакта компонентов. Температура изобутанола 25 и 90°С (1, 2), воды 90°С (3).

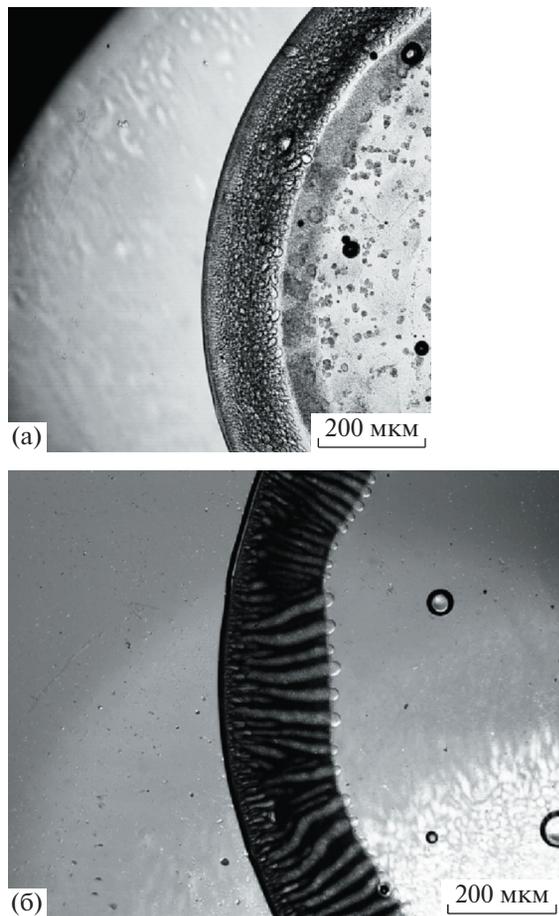


Рис. 5. Фотографии осаждения капли целлюлозного раствора изобутанола с температурой 25 (а) и 90°C (б).

одолеват вязкое сопротивление полимерного раствора и создает канал (вакуоль).

Рассмотрим вакуоль как капилляр, в котором течение жидкости определяется динамической характеристикой — перепадом давления на входе и выходе и кинематической характеристикой — объемным расходом. Профиль скорости в капилляре является параболическим с максимумом вдоль центральной оси. На стенке вакуоли скорость должна быть равна нулю, т.е. осадитель практически неподвижен и имеет время для проникновения через стенку как через мембрану в раствор, где он вызывает равномерную коагуляцию. Перепад давления инициирован силой, возникающей в результате диффузии, т.е. обусловлен разностью концентрации осадителя на поверхности и внутри раствора. Постепенно, в ходе струйного проникновения изобутанола перепад давления снижается вследствие уменьшения градиента концентрации и торможения высоковязкой фазой раствора. Наконец, он становится столь низким, что распространение струи прекращается, при этом полусферические части в

конце вакуолей сужаются у основания, приобретают форму сферы и отрываются от цилиндрической части вакуоли (рис. 6а) или превращаются в капли на выходе из вакуоли и смешиваются с раствором в результате взаимодиффузии (рис. 6б). На основе полученных данных логично предположить, что в случае введения раствора целлюлозы в горячий изобутанол, являющийся мягким осадителем, реализуется двухстадийная схема коагуляции. На первой стадии осуществляется быстрое проникновение осадителя в прядильный раствор, и поток приобретает характер струйного течения, приводящего к формированию вакуолей. Распад раствора на фазы происходит в пределах вакуолей как микрореакторов с образованием концентрированной по полимеру оболочки и разбавленной по полимеру фазы в полости вакуоли. На второй стадии осадитель, содержание которого в полости максимально, диффундирует через оболочку вакуоли в объем раствора, вызывая его равномерное осаждение.

Исследование целлюлозной пленки, полученной осаждением горячим изобутанолом, а затем выдержанной при комнатной температуре в среде осадителя в течение 30 мин, методом поляризационной микроскопии позволило установить, что стенки вакуолей оптически анизотропны (рис. 7). Оптическая анизотропия стенки вакуоли свидетельствует о наличии на ее поверхности кристаллического растворителя, температура плавления которого существенно повышается в результате потери кристаллизационной воды, вызванной изобутиловым спиртом. Образование протяженных дефектов в форме вакуолей типично для случая формования с осаждением полимера в жесткий осадитель. Так, оно наблюдалось для растворов ПАН, коагулирующих под действием воды, или, например, при осаждении 20%-ного раствора поли-*m*-фениленизофталамида в *N*-метилпирролидоне в воду [43–46]. В цитируемых работах показано, что если в оболочке вакуолей концентрация полимера является высокой, а внутри вакуолей существенно более низкой, то содержание осадителя имеет максимальное значение в центре вакуоли. Диффузия осадителя через стенки вызывает уже мягкое осаждение раствора с формированием однородной морфологии гелеобразной системы. Кстати, именно так происходит процесс коагуляции при контакте раствора поли(*o*-аминофенилен)нафтоиденимида в *N*-метилпирролидоне с жесткими осадителями — водой или спиртом [43].

Наблюдаемое морфологическое соответствие мягких и жестких условий формования из растворов различных по природе полимерных систем можно объяснить тем, что в процессах осаждения мягким осадителем кинетический фактор превалирует над термодинамическим. И в том, и в другом случаях молекулы осадителя с большой

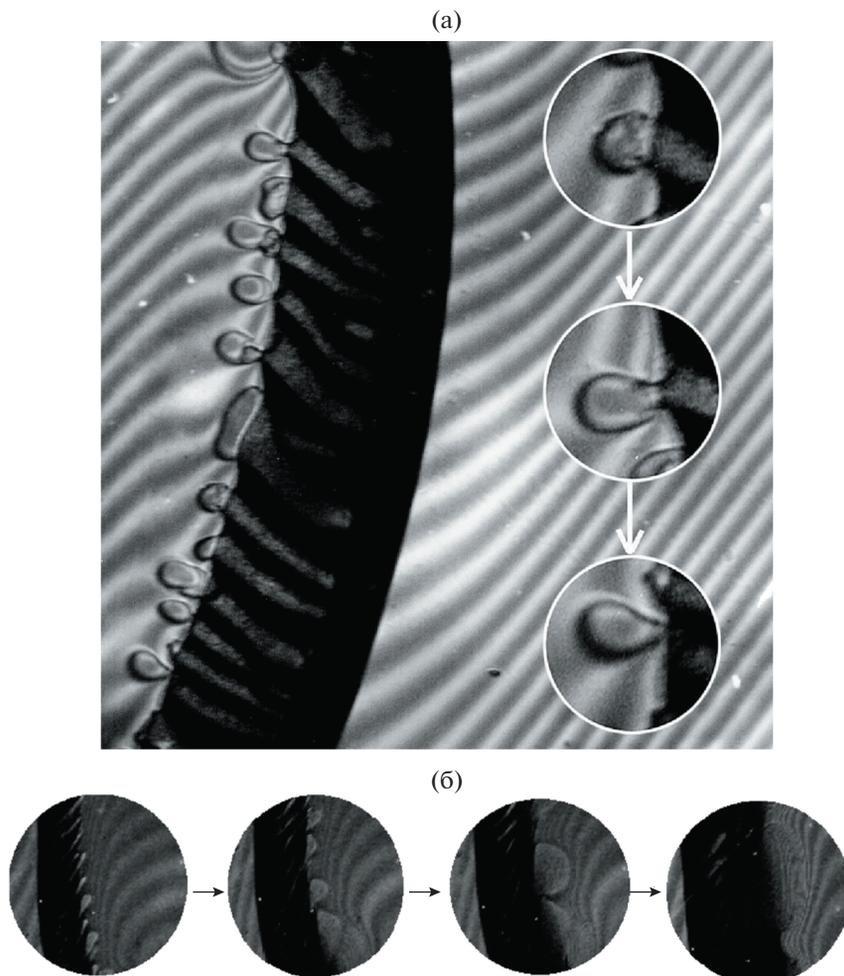


Рис. 6. Стадии трансформации сферической части вакуоли: а – сужение у основания и отрыв от цилиндрической части вакуоли, б – рост капель в результате растекания и смешения с раствором.

скоростью проникают через поверхностный межфазный слой в прядильный раствор, что приводит к формированию вакуолей. Полученное волокно будет характеризоваться дефектной морфологией, а следовательно, и невысокими механическими характеристиками.

В работе [28] была предложена гипотетическая диаграмма состояния системы целлюлоза–ММО–вода–изопропанол для случая гомогенного осаждения, т.е. в отсутствие текстурирования (образования вакуолей). Основным в этой гипотезе является замена воды в ММО на изопропанол с образованием сольвата ММО–изопропанол и потеря таким сольватом растворяющей способности по отношению к целлюлозе. Быстрая потеря воды ММО может способствовать его отверждению при данной температуре, в силу чего целлюлоза “вынуждена” выделяться из раствора в виде комплекса с затвердевшим из-за потери воды ММО. И только последующие промывка гелеобразной пленки водой и сушка позволяют получить целлюлозную пленку.

Особенности структурообразования в процессе коагуляции раствора при контакте с осадителем, наблюдаемые на капле раствора, определяют

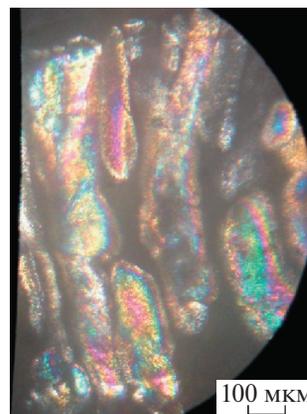


Рис. 7. Фотография (в скрещенных поляроидах) стенок вакуолей целлюлозной пленки, осажденной горячим изобутанолом, без дополнительной отмывки водой.

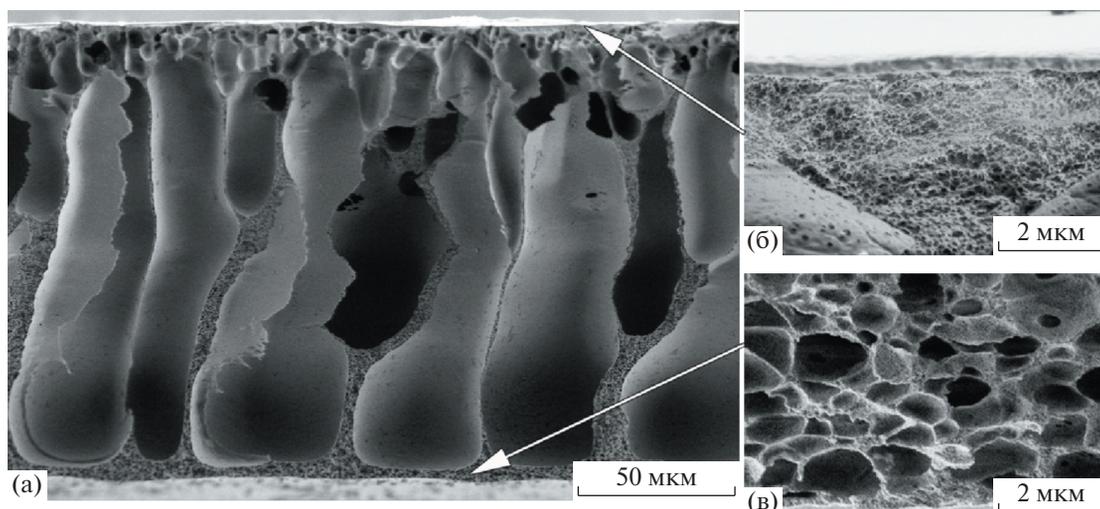


Рис. 8. РЭМ-микрофотография поперечного скола целлюлозной пленки, полученной осаждением изобутанолом при температуре 90°C, после последующей промывки спиртом и сушки (а); б, в – увеличенные изображения областей, отмеченных стрелками.

морфологию и для осажденной пленки (рис. 8). Морфология поперечных сколов целлюлозной пленки, полученной при осаждении в изобутанол при температуре 90°C, а затем промытой спиртом и высушенной, была изучена с помощью растрового электронного микроскопа в низковольтном режиме. На рис. 8 приведены РЭМ-изображения поперечного скола целлюлозной пленки с различным увеличением. Видно, что в зоне контакта раствора с коагулянтom образуется плотная оболочка толщиной ~300 нм. Под оболочкой форми-

руется мелкаячеистый слой (рис. 8б), переходящий затем в полости (“бывшие” вакуоли), которые отделяются от крупноячеистой морфологии (рис. 8в) с диаметром ячеек от ~100 нм до ~2 мкм сплошными стенками. Для понимания возможности формирования пленок из целлюлозных растворов с помощью изобутанола без последующей промывки водой важно определить содержание остаточного растворителя, т.е. эффективность отмывки ММО спиртом. Для оценки распределения азота по толщине пленки между вакуолями был проведен анализ спектров энергодисперсионного рентгеновского излучения, в точках 1–3 поверхности скола (рис. 9). Из полученных данных следует, что азот содержится, главным образом, в середине пленки, в то время как в областях, около поверхностей, его сигнал близок к уровню шума (таблица 1).

Отметим также, что вблизи поверхности пленки и на поверхностях вакуолей, а именно в областях, где наиболее активно протекали массообменные процессы, наблюдается завышенное содержание кислорода, что может быть сопряжено с остаточным количеством спирта. Это подтверждает изложенную в работе [28] гипотезу о формировании по механизму аморфного расслоения сольвата ММО–изобутанол, который может быть разрушен только последующей промывкой водой с выделением гидратцеллюлозы уже по механизму кристаллического равновесия.

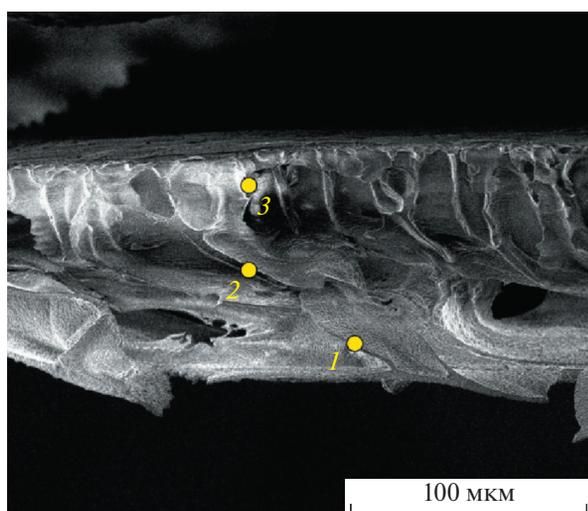


Рис. 9. РЭМ-микрофотография поперечного скола целлюлозной пленки, полученной осаждением изобутанолом при температуре 90°C, после промывки спиртом и сушки; 1, 2, 3 – точки, в которых был проведен анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассмотрена эволюция морфологии, протекающая при осаждении целлюлозы из растворов изобутиловым спиртом.

Таблица 1. Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Область на образце	Содержание элемента, мас. %		
	С	N	О
1	93.33	0.80	5.83
2	87.39	3.05	9.56
3	90.98	0.47	8.77

Сопоставление данных оптических исследований с результатами растровой электронной микроскопии позволило определить механизм фазового разделения с формированием полимерной фазы. Важным результатом работы является демонстрация дефектной (“вакуольной”) морфологии, появляющейся при использовании не только жесткого, но и мягкого коагулянта. Такая морфология обусловлена превалированием кинетического фактора над термодинамическим в ходе диффузионного взаимодействия целлюлозы с различными коагулянтами. В этой связи, понятие “мягкий” осадитель должно быть пересмотрено с учетом подвижности его молекул. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проанализировано распределение атомов С, N и О по поперечному слою целлюлозной пленки, полученной осаждением в горячий спирт. Результаты анализа свидетельствуют о присутствии в таких пленках и растворителя, и осадителя даже после их промывки спиртом и сушки.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (грант № 17-79-30108) и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН (проект RFMEFI62119X0035) в части электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовск. образоват. журн. 1996. № 11. С. 47.
2. Роговин З.А., Гальбрайт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979.
3. Bocek A.M. // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. № 11. P. 1711.
4. Gericke M., Schlufter K., Liebert T., Heinze T., Budtova T. // Biomacromolecules. 2009. V. 10. № 5. P. 1188.
5. Budtova T., Navard P. // Nord. Pulp Paper Res. J. 2015. V. 30. № 1. P. 99.
6. Budtova T., Navard P. // Cellulose. 2016. V. 23. № 1. P. 5.

7. Yudianti R., Syampurwadi A., Onggo H., Karina M., Uyama H., Azuma J. // Polym. Adv. Technol. 2016. V. 27. № 8. P. 1102.
8. Lu X., Shen X. // Carbohydr. Polym. 2011. V. 86. № 1. P. 239.
9. Павлюченко М.М., Капуцкий Ф.Н., Гриншпан Д.Д. // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 8. С. 1822.
10. Hammer R.B., Turbak A.F. Production of Rayon from Solutions of Cellulose in N₂O₄-DMF in Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fibers and Derivatives. Washington: American Chemical Society, 1977. Ch. 4.
11. Grinshpan D.D., Gonchar A.N., Tsygankova N.G., Makarevich S.E., Savitskaya T.A., Sheimo E.V. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2011. V. 84. P. 594.
12. Boerstael H., Maatman H., Westerink J.B., Koenders B.M. // Polymer. 2001. V. 42. № 17. P. 7371.
13. Johnson D.L. Pat. 3447939 USA. 1966.
14. Golova L.K., Borodina O.E., Kuznetsova L.K., Lyubova T.A., Krylova T.B. // Fibre Chem. 2000. V. 32. № 4. P. 243.
15. Schuster K.C., Rohrer C., Eichinger D., Schmidbauer J., Aldred P., Firgo H. // Natural Fibers, Plastics and Composites / Eds by F.T. Wallenberger, N.E. Weston. Boston: Springer, 2004.
16. Golova L.K. // Fibre Chem. 1996. V. 28. № 1. P. 5.
17. Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 9. P. 1763.
18. Kulichikhin V., Makarov I., Mironova M., Golova L., Vinogradov M., Shandryuk G., Levin I., Arkharova N. // Materials. 2020. V. 13. P. 3495.
19. Biganska O., Navard P. // Cellulose. 2009. V. 16. P. 179.
20. Schurz J. // Lenz. Ber. 1994. V. 74. № 9. P. 37.
21. Weigel P., Gensrich J., Fink H.-P. // Lenz. Ber. 1994. V. 74. № 9. P. 31.
22. Golova L.K. // Rus. J. Gen. Chem. 2002. XLVI. P. 49.
23. Abu-Rous M., Ingolic E., Schuster K.C. // Cellulose. 2006. V. 13. P. 411.
24. Abu-Rous M., Ingolic E., Schuster K.C. // Lenz. Ber. 2006. V. 85. P. 31.
25. Abu-Rous M., Varga K., Bechtold T., Schuster K.C. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. P. 2083.
26. Zhang J.C., Shi M.W., Zhu H., Lai K. // Chem. Fibers Int. 1999. V. 49. P. 494.
27. Makarov I.S., Golova L.K., Vinogradov M.I., Levin L.S., Gromovych T.I., Arkharova N.A., Kulichikhin V.G. // Fibre Chem. 2019. V. 51. P. 175.
28. Makarov I.S., Golova L.K., Vinogradov M.I., Mironova M.V., Levin I.S., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A., Arkharova N.A., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 5. P. 598.
29. Crawshaw J., Cameron R.E. // Polymer. 2000. V. 41. P. 4691.
30. Romanov V.V., Sokira A.N., Lunina O.B., Iovleva M.M. // Fibre Chem. 1988. V. 20. P. 38.
31. Romanov V.V., Kruchinin N.P., Lunina O.B., Mil'kova L.P., Trifonova N.P., Kulichikhin V.G. // Fibre Chem. 1986. V. 17. P. 417.
32. Banduryan S.I., Iovleva M.M., Belousov Y.Y., Ivanova N.A. // Fibre Chem. 1985. V. 16. P. 323.

33. *Uddin A.J., Yamamoto A., Gotoh Y., Nagura M., Iwata M.* // Text. Res. J. 2010. V. 80. P. 1846.
34. *Fink H.P., Weigel P., Purz H.J.* // Lenz. Ber. 1998. V. 78. P. 41.
35. *Голова Л.К.* Пат. 1645308 Россия. 1991.
36. *Chalykh A.E.* // Polymer Science C. 2001. V. 43. № 2. P. 195.
37. *Vasilyev G.B., Mironova M.V., Litvinova E.G., Volkov V.V., Khotimskii V.S., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 8. P. 510.
38. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
39. *Orekhov A.S., Klechkovskaya V.V., Kononova S.V.* // Crystallogr. Rep. 2017. V. 62. P. 710.
40. *Орехов А.С., Архарова Н.А., Кононова С.В., Клечковская В.В.* // Кристаллография. 2018. Т. 62. № 5. С. 735.
41. *Платонов В.А., Смоликов В.В.* // Физико-химические основы получения гидратцеллюлозных волокон нетрадиционными способами / Под ред. С.П. Папкина, И.П. Бакшеева. Мытищи: ВНИИВпроект, 1989. С. 166.
42. *Biganska O.* Ph.-D. Thesis. Paris: Ecole Nationale des Mines de Paris, 2002.
43. *Skvortsov I.Y., Kulichikhin V.G., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Skupov K.M., Volkova Y.A., Razorenov D.Y., Serenko O.A.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 2454.
44. *Tan L., Pan D., Pan N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 110. P. 3439.
45. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Y., Mironova M.I., Ozerin A.N., Kurkin T.S., Berkovich A.K., Frenkin E.I., Malkin A.Y.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. P. 1099.
46. *Termonia Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. P. 279.

УДК 541.64:539.199

СЕТКИ “ЖИВЫХ” МИЦЕЛЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРИРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2021 г. В. С. Молчанов^{a,*}, А. И. Куклин^b, А. С. Орехов^{c,d}, Н. А. Архарова^e,
Е. С. Худолеева^f, О. Е. Филиппова^a

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, Россия

^b Объединенный институт ядерных исследований
141980 Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, Россия

^c Московский физико-технический институт
141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

^d Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

^e Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

^f Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение “НИИПАВ”
347366 Волгодонск, ул. Химиков, 62, Россия

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

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 16.06.2021 г.

Исследованы нанокompозитные сетки мицеллярных цепей поверхностно-активных веществ и нанопластин природной глины бентонит методами реометрии, малоуглового рассеяния нейтронов и криогенной просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что молекулы биоразлагаемого цвиттер-ионного ПАВ олеиламидопропилдиметилкарбоксибетаина в присутствии небольшой доли анионного ПАВ додецилсульфата натрия в водной среде образуют “живые” мицеллярные цепи микронной длины, которые, переплетаясь, формируют сетку, обладающую ярко выраженными вязкоупругими свойствами. Обнаружено, что добавление отрицательно заряженных нанопластин глины приводит к увеличению вязкости и времени релаксации на порядок. Это объясняется встраиванием нанопластин в сетку в качестве физических мультифункциональных сшивок. Встраивание происходит путем присоединения торцевых полусферических частей мицелл к поверхности частиц, покрытой слоем ПАВ, что было визуализировано методом криогенной просвечивающей электронной микроскопии. При увеличении количества нанопластин реологические свойства перестают меняться; это связано с прикреплением всех торцевых частей мицелл к нанопластинам. Разработанные нанокompозитные мягкие сетки на основе безопасных и экологичных компонентов перспективны для разнообразных практических приложений.

DOI: 10.31857/S2308114721020059

Современные технологии предъявляют высокие требования к материалам, особенно в области экологии и безопасности для человека. В связи с этим стараются заменять синтетические полимеры на полимеры природного происхождения, способные к биодegradации с образованием безвредных продуктов [1]. Альтернативным подходом может служить использование вместо полимерных цепей, построенных на основе ковалентных связей, супрамолекулярных цепей, образованных за счет нековалентных взаимодействий малых молекул. Простейшим примером таких цепей являются червеобразные мицеллы поверхностно-активных

веществ [2–7]. Контурная длина цепей может достигать десятков микрометров [8], а их персистентная длина обычно составляет 15–40 нм [2] при поперечном размере 4–5 нм [3, 9]. Они во многом подобны полимерным цепям, в частности, они могут переплетаться и образовывать сетку топологических зацеплений, что придает раствору вязкоупругие свойства. Но в отличие от полимерных цепей “живые” мицеллярные цепи постоянно разрываются и рекомбинируют [9, 10], и их можно легко разрушить, например, при добавлении небольшого количества неполярных веществ [11].

Червеобразные мицеллы ПАВ широко применяются как загустители в нефтедобыче [12, 13], косметике, бытовой химии [14], а также как противотурбулентные присадки, способствующие ламинарности потока при его высоких скоростях [15]. Во многих практических приложениях червеобразные мицеллы заменяют полимеры. Однако более широкому использованию мицеллярных систем препятствуют недостаточно высокие значения вязкости и модуля упругости растворов ПАВ.

Один из наиболее перспективных подходов к увеличению значений вязкости и модуля упругости сеток, предложенных в последние годы, – добавление к червеобразным мицеллам ПАВ неорганических наночастиц [16]. Мицеллярные цепи способны прикрепляться своими концами к поверхности наночастиц, покрытой слоем ПАВ, в результате чего наночастицы выступают в роли сшивателя в мицеллярной сетке. Показано, что во взаимодействии с наночастицами участвуют именно концевые фрагменты червеобразных мицелл, так как они являются энергетически невыгодными участками мицеллы. В них молекулы ПАВ имеют сферическую упаковку в отличие от цилиндрической упаковки в центральной части мицеллы, – оптимальной при образовании червеобразных мицелл. Показано, что добавление наночастиц вызывает значительное повышение вязкости растворов ПАВ. Наиболее существенный рост вязкости (на порядки) наблюдается при концентрации ПАВ вблизи концентрации перекрывания мицеллярных цепей C^* [17–19]. В этом случае введение наночастиц приводит к переходу от вязкой жидкости к вязкоупругому раствору. При более высокой концентрации ПАВ, когда мицеллы уже сильно переплетаются между собой, введение наночастиц меньше повышает вязкость – в 1.5–3 раза [20–22].

Большинство исследований влияния наночастиц на реологические свойства растворов червеобразных мицелл было проведено на примере катионных [17, 22] и анионных ПАВ [18, 20, 23], а также их смесей [19]. В то же время более перспективны в экологическом смысле являются цвиттер-ионные ПАВ, которые малотоксичны, биоразлагаемы и безопасны даже для чувствительной кожи детей [24]. Однако к настоящему

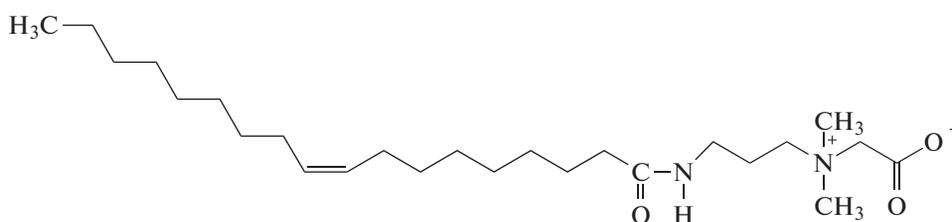
времени опубликована лишь одна работа, посвященная влиянию наночастиц на реологические свойства растворов цвиттер-ионных ПАВ [25]. Показано, что добавление отрицательно заряженных наночастиц оксида кремния (0.3–0.8 мас. %) радиусом 12 нм в раствор червеобразных мицелл эруцил-амидопропилдиметилбетаина с длинным хвостом С22 увеличивает вязкость системы в 2 раза. При более высоких концентрациях наночастиц (более 1 мас. %) происходило образование двухфазной системы. Структурные исследования этих суспензий не проводили.

Цель настоящей работы – изучение влияния наночастиц на реологические свойства и структуру червеобразных мицелл на основе биоразлагаемого цвиттер-ионного ПАВ олеиламидопропилдиметилкарбоксібетаина (ОАБ) с длинным хвостом С18, получаемого из биовозобновляемых источников – растительных масел, с небольшой добавкой анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН). В отличие от подавляющего большинства предыдущих работ по нанокompозитным системам на основе червеобразных мицелл ПАВ [17–23, 25], наполнителем служили наночастицы пластинчатой формы, имеющие большую удельную поверхность по сравнению с обычно используемыми сферическими частицами, что обеспечивает большую поверхность для взаимодействия с мицеллярными цепями. Более того, выбранные для исследований пластинчатые наночастицы глины бентонит – нетоксичный материал природного происхождения. В работе показано, что добавление наночастиц бентонита в плотную сетку мицеллярных цепей увеличивает вязкость и время релаксации на порядок. Таким образом, наночастицы глины являются эффективным и экологичным наполнителем мицеллярных сеток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Анионное поверхностно-активное вещество ДСН (молярная масса 288 г/моль) компании “Хеликон” (Россия) (>97%) и гидроксид натрия (>85%) компании “Riedel-de Haen” использовали без предварительной очистки. Цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество ОАБ



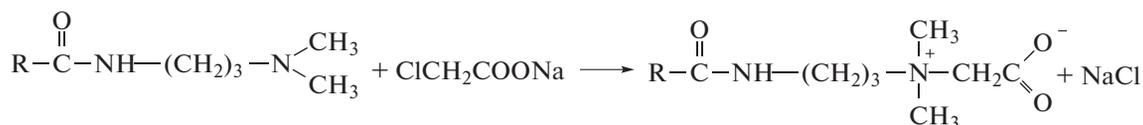
было предоставлено Обществом с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение “НИИПАВ” (Россия) в форме раствора, содержащего 33 мас. % ОАБ (включая

ионы натрия и хлора), 0.5 мас. % олеиламидопропилдиметиламина (ОА), 17.0 мас. % изопропанола и 49.5 мас. % воды. Синтез ОАБ проводили в две стадии.

1 стадия:



2 стадия:



Сначала получали олеиламидопропилдиметил-амин из олеиновой кислоты и диметиламинопропиламина (160°C, под вакуумом). Затем синтезировали олеиламидопропилкарбоксібетаин из олеиламидопропилдиметиламина и монохлорацетата натрия при 80°C. Побочным продуктом в процессе реакции являлся хлорид натрия.

Для удаления изопропанола исходный раствор ПАВ, разбавленный дистиллированной водой в 5 раз, замораживали в жидком азоте и лиофильно высушивали. Отсутствие изопропанола было подтверждено спектроскопией ЯМР ¹H. В экспериментах поддерживали pH в диапазоне 11.0–11.2. В этих условиях ОА был не заряжен, а ОАБ находился в цвиттер-ионной форме (pK_a ОАБ равен двум [26]).

Природная глина бентонит была получена от компании “Sigma-Aldrich”. Размер нанопластин глины лежал в диапазоне 30–200 нм, а средний размер был оценен в 100 нм [27]. Приведенная площадь поверхности нанопластин составляла 63 м²/г [28]. На поверхности находятся функциональные группы Al–OH, Mg–OH и Si–OH [29], так что в щелочной среде наночастицы имели отрицательный заряд [29].

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную деионизованную воду, полученную на установке “Milli-Q Millipore Waters” (США), а также дейтерированную воду (>99%), предоставленную компанией “Астрахим” (Россия).

Приготовление нанокompозитных сеток

Наночастицы глины диспергировали в водной среде при помощи ультразвукового диспергатора “SonoPuls ColePalmer 350” мощностью 350 Вт в течение 30–60 мин. Время увеличивали по мере

повышения количества глины. Затем добавляли ПАВ и перемешивали в течение 1 суток. Количество ПАВ (ОАБ и ДСН), адсорбированного на наночастицах бентонита, было ранее определено методами термогравиметрии и элементного анализа. Оно составляет всего 1% по массе относительно количества глины не превышало 0.3 мас. %, количество адсорбированного ПАВ (до 0.003 мас. %) было чрезвычайно мало по сравнению с общим количеством ПАВ в исследуемой системе (2.1 мас. %). Методами просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа и рентгеновской дифракции [30] было показано, что в присутствии ОАБ и ДСН бентонит в основном находится в форме тактоидов из 5–10 пластинок, а межплоскостное расстояние увеличивается незначительно (на 5%). Малое количество адсорбированного ПАВ практически не изменяет заряд нанопластин, зета-потенциал которых равен –27 мВ, что в пределах погрешности измерений равно зета-потенциалу исходных нанопластин –26 мВ [27]. Приготовленные суспензии были устойчивыми и сохраняли исходные вязкоупругие свойства по крайней мере в течение года.

Методы исследования

Реометрия. Для изучения вязкоупругих свойств растворов и суспензий использовали ротационную реометрию. Измерения проводили на реометре “Physica MCR301” фирмы “Anton Paar” (Австрия). К образцу прикладывали сдвиговое напряжение и определяли изменение деформации от времени. В режиме постоянного напряжения сдвига определяли вязкость образцов при течении. Для измерения каждой точки на графике зависимости вязкости от скорости сдвига к образ-



Рис. 1. Фотографии вязкоупругих образцов, содержащих 0.044 моль/л (1.93 об. %) ОАБ и 0.004 моль/л (0.1 об. %) ДСН в отсутствие глины (а) и в присутствии 0.03 (б) и 0.1 об. % (в) глины бентонит. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

цу прикладывали напряжение сдвига в течение времени, сравнимого с обратной величиной соответствующей скорости сдвига. В режиме осцилляционного напряжения сдвига получали частотные зависимости упругой и вязкой компонент комплексного модуля упругости G^* — модуля накоплений G' и модуля потерь G'' . Указанные эксперименты выполняли при малых амплитудах воздействия после предварительного определения линейной области вязкоупругости. Все измерения проводили при 25°C в термостатируемой измерительной ячейке конус—плоскость с конусом диаметром 49.93 мм и углом 1°.

Малоугловое рассеяние нейтронов. Для исследования структуры образцов использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов. Эксперименты проводили на времяпролетном спектрометре ЮМО с двухдетекторной системой [31] реактора ИБР-2 лаборатории нейтронной физики имени М.В. Франка объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия) в динамическом диапазоне векторов рассеяния $q = 0.006–0.7 \text{ \AA}^{-1}$ в термостатируемой ячейке при 25°C. Для получения рассеяния от всей структуры в целом в качестве растворителя использовали D_2O , а для получения рассеяния только от нанопластин глины в нанокompозитной сетке — смесь обычной и дейтерированной воды (85%/15%), позволяющую “скрыть” рассеяние от мицелл ПАВ. Кривые интенсивности, полученные методом малоуглового рассеяния нейтронов, были нормированы на ванадиевый рассеиватель, скорректированы по пропусканию образца, толщине образца и фоновому рассеянию при использовании программы SAS [32].

Криогенная просвечивающая электронная микроскопия (крио-ПЭМ). Для визуализации структуры сеток использовали метод крио-ПЭМ. Образец изучали в замороженно-гидратированном состоянии, что является прямым способом визуализации объектов самоорганизующихся систем практически в том виде, в каком они существуют в растворе. Образцы исследовали на микроскопе “Titan Krios 60–300 TEM/STEM” (FEI, USA) с корректором сферических aberrаций (Cs-corrector), прямым детектором электронов (“DDE Fal-

con II”) и фазовой пластиной (Volta phase plates). ПЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 300 кВ в режиме параллельного пучка, доза облучения составляла не более $100 \text{ e}/\text{Å}^2$. Для обработки изображений использовали программы Digital Micrograph и TIA. Образцы для крио-ПЭМ-измерений готовили путем нанесения исследуемого раствора или суспензии через боковой порт Витробота (“Vitrobot Mark IV”, FEI, USA) непосредственно на трехмиллиметровую микроскопическую медную сеточку, покрытую углеродным слоем [33]. После нанесения образца на сеточку ее погружали в жидкий этан для быстрого замораживания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения нанокompозитных гидрогелей использовали червеобразные мицеллы ПАВ на основе смеси ОАБ и ДСН при общей концентрации ПАВ 0.048 моль/л (2.03 об. %) и мольном соотношении ОАБ : ДСН = 10. Данное соотношение обеспечивает образование длинных червеобразных мицелл ПАВ благодаря большому размеру гидрофобного хвоста ОАБ и добавке анионного ПАВ [27, 34], экранирующего отталкивание между катионными фрагментами ОАБ. Концентрация наполнителя — нанопластин бентонита (0–0.13 об. %) не превышала концентрацию перекрывания пластин бентонита (1 об. %), чтобы обеспечить преимущественное взаимодействие наночастиц с мицеллами, а не друг с другом (рис. 1). Концентрация перекрывания пластин, отвечающая перколяции, была определена экспериментально. Показано, что суспензии глины без ПАВ при концентрациях выше 1 об. % обладают пределом текучести, что обусловлено образованием трехмерной структуры нанопластин глины [35].

Реологические свойства

На рис. 2 представлены кривая вязкости и частотные зависимости модуля накоплений $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ для исходной мицеллярной сетки без наночастиц. Видно, что в области низких скоростей сдвига на кривой течения наблю-

дается ньютоновское плато, позволяющее определить вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 . Величина ньютоновской вязкости η_0 составляет 2×10^2 Па с, что на пять порядков выше вязкости воды. При увеличении скорости сдвига наблюдается падение вязкости, связанное с вытягиванием мицелл вдоль направления сдвига [36]. На частотных зависимостях $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ видна широкая область упругого отклика, в которой $G' > G''$. Кроме того, на зависимости $G'(\omega)$ имеется плато, что указывает на образование сетчатой структуры за счет топологических зацеплений мицелл [2, 37]. Плато модуля накоплений G_0 пропорционально количеству эластически активных цепей в сетке [10, 37]. Таким образом, в отсутствие наночастиц мицеллярные цепи переплетаются между собой, образуя сетчатую структуру, обладающую вязкоупругими свойствами.

Изменение реологических свойств сетки переплетенных мицелл ПАВ по мере добавления наночастиц глины показано на рис. 2. Видно, что в присутствии нанопластин ньютоновская вязкость системы η_0 возрастает на порядок, и расширяется частотная область упругого отклика $G' > G''$, но при этом величина модуля накоплений G' остается практически неизменной. Наблюдаемые изменения можно объяснить встраиванием нанопластин в сетку переплетенных мицеллярных цепей ПАВ в качестве многофункциональных физических сшивок между мицеллами. Такое встраивание может происходить за счет прикрепления энергетически невыгодных полусферических концов червеобразных мицелл к слою ПАВ на поверхности частиц, как было показано в ряде недавних теоретических и экспериментальных работ и в компьютерном моделировании на примере частиц различной природы [17, 19, 20, 27, 38–40]. Связывание мицелл с наночастицами глины затрудняет их рептацию, что при течении приводит к увеличению вязкости системы (рис. 2б), а при осцилляционном сдвиговом воздействии – к уменьшению доли неупругого отклика сетки (рис. 2а). Стоит отметить, что при высоких скоростях сдвига (рис. 2б) при вытягивании цепей вдоль направления деформации значение вязкости не зависит от присутствия частиц, что можно объяснить разрывом связей мицелл с частицами в этих условиях. Слабое влияние наночастиц на модуль накоплений системы связано с малым количеством новых эластически активных зацеплений, образованных наночастицами, по сравнению с общим количеством зацеплений, образованных переплетением цепей, как было продемонстрировано ранее для сферических наночастиц [41].

Таким образом, показано, что нанопластины глины бентонит могут эффективно увеличивать

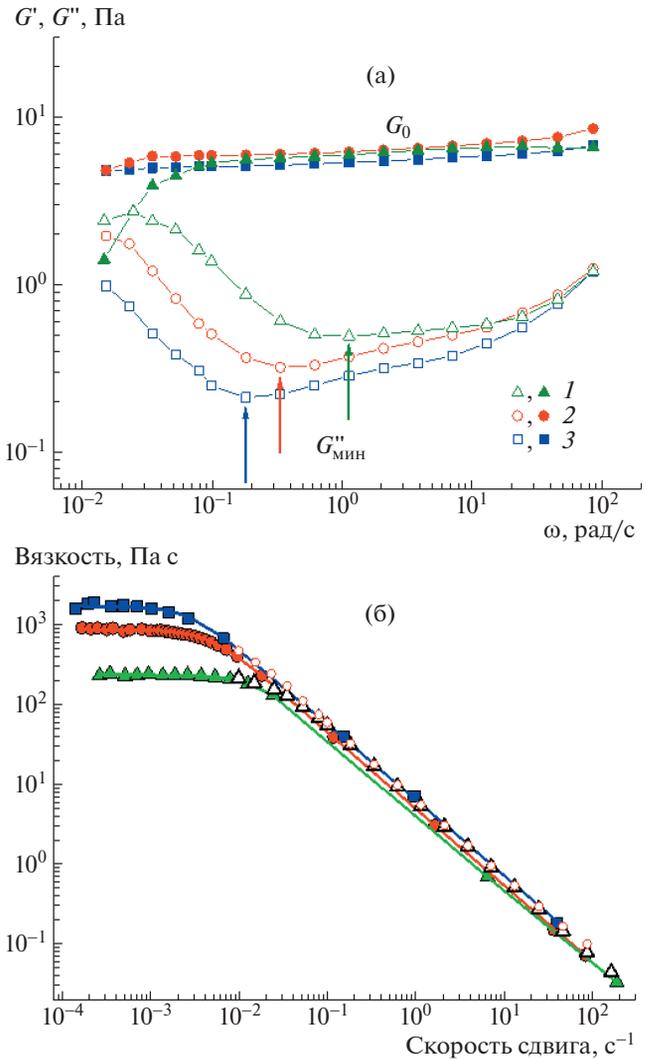


Рис. 2. Частотные зависимости модуля накоплений (темные точки) и модуля потерь (светлые) (а), а также зависимости вязкости от скорости сдвига (темные точки) (б) для растворов червеобразных мицелл ПАВ, содержащих 0.044 моль/л ОАБ и 0.004 моль/л ДСН, до добавления глины (1) и с 0.07 (2) и 0.13 об. % (3) диспергированной глины. На рис. 4б приведены зависимости модуля комплексной вязкости от частоты для растворов без глины (светлые треугольники) и с 0.07 об. % глины (светлые круги). На рис. 4а стрелками отмечены значения минимума модуля потерь G''_{\min} , на рис. 4б сплошные линии – аппроксимация данных моделью Каро.

вязкость и расширять область упругого отклика сетки переплетенных мицеллярных цепей ПАВ. Мы полагаем, что причиной эффекта является связывание концов червеобразных мицелл с поверхностью нанопластин, покрытых слоем ПАВ.

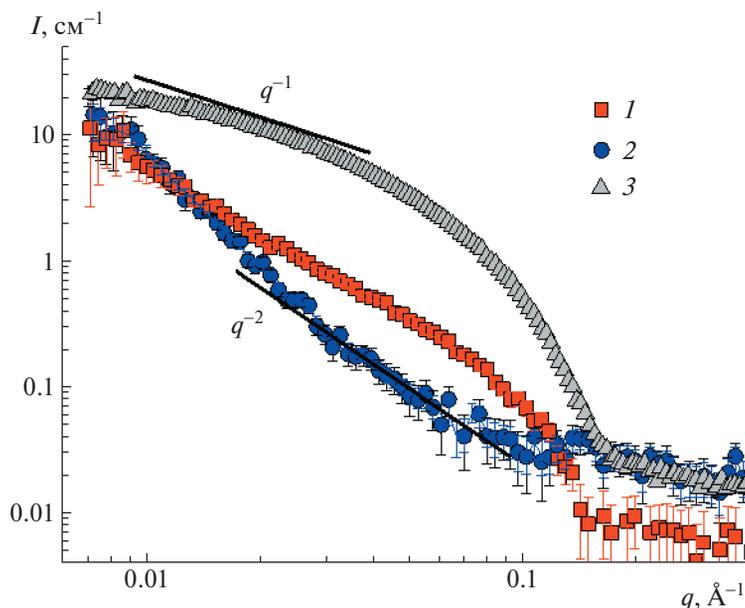


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов нанокompозитной сетки червеобразных мицелл ПАВ, содержащей 0.044 моль/л ОАБ, 0.004 моль/л ДСН и 0.04 об. % нанопластин глины бентонит, в D_2O (1) и в смеси D_2O/H_2O (объемные доли 15/85) (2), выявляющей рассеяние только от нанопластин глины, а также кривая малоуглового рассеяния нейтронов соответствующей мицеллярной сетки ОАБ/ДСН без глины в D_2O (3).

Структура

Структура нанокompозитной сетки была исследована методом малоуглового рассеяния нейтронов. Для интерпретации результатов кривые рассеяния нанокompозитной сетки были сопоставлены с кривыми рассеяния от наночастиц в мицеллярной сетке, полученными с использованием метода вариации контраста, и с кривыми рассеяния для мицеллярной сетки без глины (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что кривая рассеяния от наночастиц глины бентонит в области средних q имеет наклон q^{-2} , характерный для случайно ориентированных пластинчатых объектов [42]. В области малых q можно заметить небольшое отклонение от данного наклона, указывающее на взаимодействие заряженных нанопластин друг с другом (слабый структурный пик [42]). Для мицеллярной сетки без глины наблюдается традиционная для цилиндрических объектов зависимость q^{-1} в области малых q . Структурный пик электростатического взаимодействия отсутствует, что связано с относительно слабым зарядом мицеллярных цепей ОАБ/ДСН [27], содержащих только 10% анионного ПАВ.

Что касается кривой рассеяния от нанокompозитной сетки в деутерированной воде, то в области малых q (характеризующей рассеивающие объекты крупного размера) она близка к кривой рассеяния нанопластин, а в области больших q (характеризующей рассеивающие объекты мало-

го размера) она согласуется с кривой рассеяния от мицеллярной сетки. Таким образом, можно полагать, что при добавлении наночастиц мицеллярные цепи сохраняют локальную цилиндрическую структуру, а наночастицы равномерно распределены по сетке, т.е. не возникает дополнительного структурирования или сильного электростатического взаимодействия между нанопластинами в сетке.

Мицеллярная сетка до добавления нанопластин и нанокompозитная сетка были визуализированы методом крио-ПЭМ. Из рис. 4а и 4б следует, что в обеих системах ПАВ образует червеобразные мицеллы микронной длины, которые переплетаются и образуют плотную сетку зацеплений.

На крио-ПЭМ изображении нанокompозитной сетки (рис. 4б) наблюдаются нанопластины глины бентонит размерами 100–200 нм. Отметим, что сетка переплетенных мицелл не деформирована вблизи наночастиц несмотря на то, что размер последних гораздо больше размера элементарной ячейки сетки. Это можно объяснить тем, что сетка “живых” мицелл благодаря способности к перестроению и самоорганизации “подстраивается” под наночастицы. На изображении ясно видны точки (отмечены стрелками на рис. 4б), в которых мицеллы прикрепляются торцевыми частями к поверхности нанопластин, покрытой оболочкой ПАВ, что подтверждает предложенную ранее в литературе модель взаимодействия червеобразных мицелл с наночастицами [17, 27,

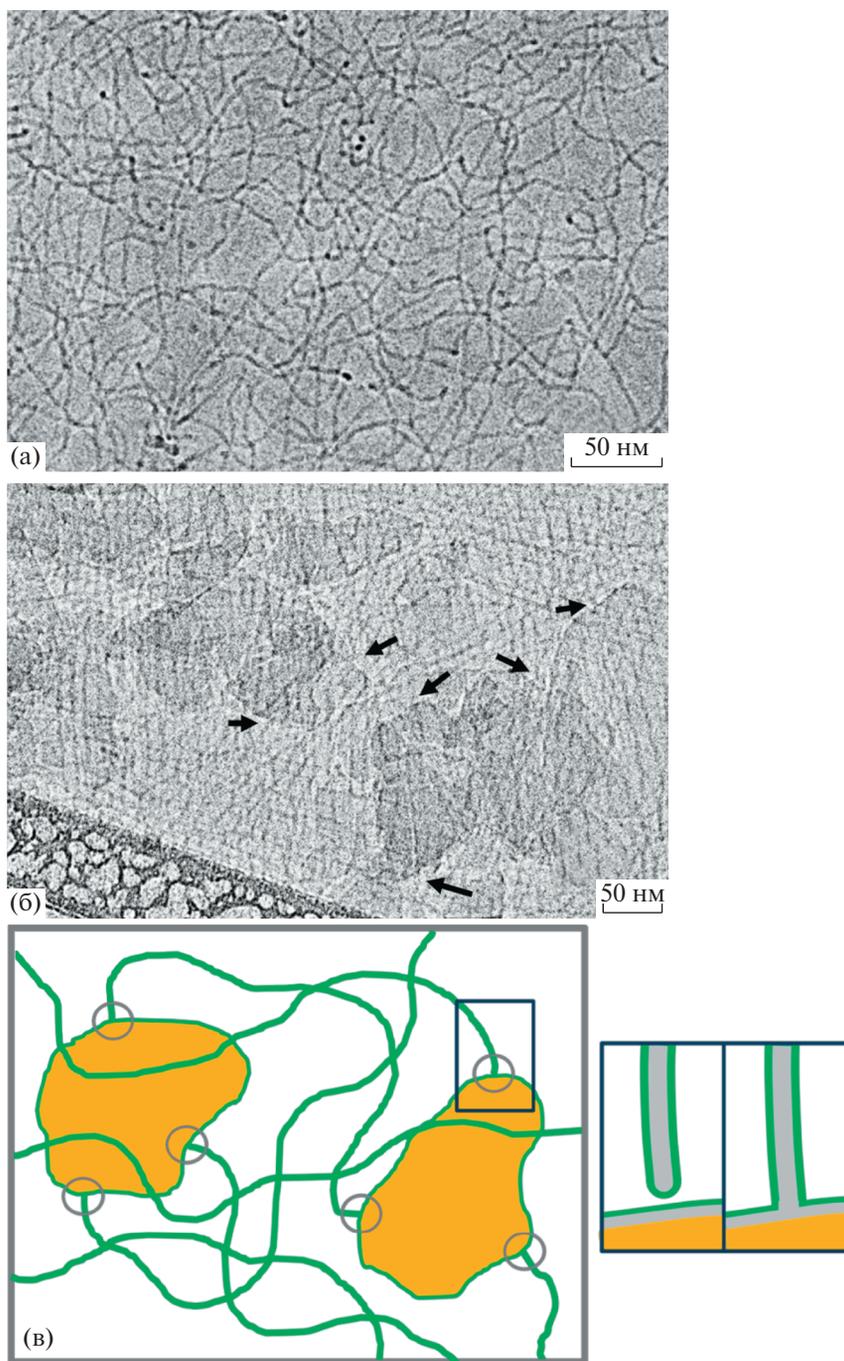


Рис. 4. Изображения мицеллярной сетки без наночастиц (а) и соответствующей нанокомпозитной сетки, содержащей 0.044 моль/л ОАБ, 0.004 моль/л ДСН и 0.04 об. % нанопластин глины бентонит (б), полученные методом крио-ПЭМ, а также схема нанокомпозитной сетки из мицеллярных цепей и нанопластин глины и схема прикрепления мицеллы к частице (образование шивки) (в). На рис. 4б стрелками отмечены области прикрепления мицеллярных цепей к поверхности частиц.

40, 43]. Насколько нам известно, ранее шивки между наночастицами и мицеллярными цепями были экспериментально продемонстрированы только для сетки, наполненной сферическими наночастицами оксида кремния [19, 41]. Такое связывание объясняет увеличение ньютоновской вязкости, показанное выше.

Сравним размер элементарной ячейки сетки ξ из реологических данных и из данных крио-ПЭМ. Величина ξ , рассчитанная из значения модуля упругости как $\xi = \left(\frac{kT}{G_0}\right)^{1/3}$ [10], составляет 80 нм. На изображениях крио-ПЭМ плотность

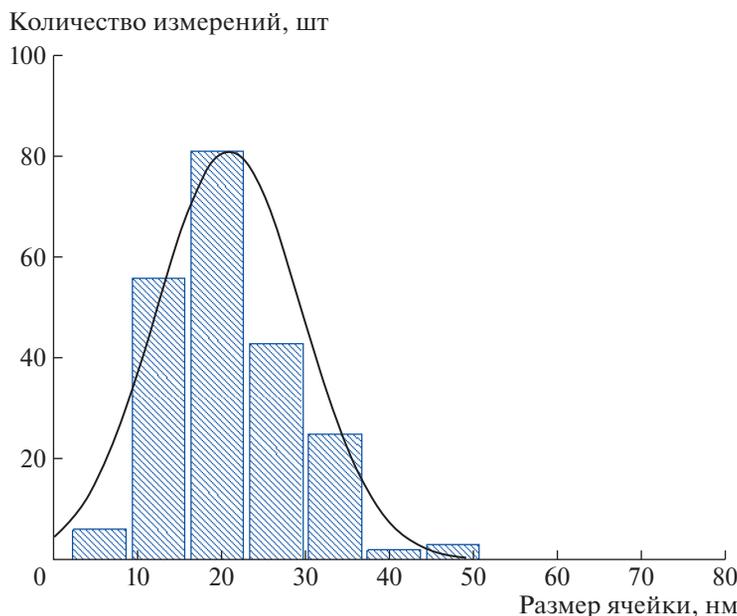


Рис. 5. Размер элементарной ячейки сетки ξ , рассчитанный из полученных методом крио-ПЭМ изображений нанокомпозитной сетки, содержащей 0.044 моль/л ОАБ, 0.004 моль/л ДСН и 0.04 об. % нанопластин глины бентонит.

сетки кажется намного выше, чем приведенный расчет (рис. 5). Это может быть связано с тем, что мы наблюдаем двухмерную картину от нескольких слоев сетки, что визуально увеличивает плотность сетки зацеплений.

Таким образом, нанопластины глины равномерно распределены в сетке и не деформируют ее, благодаря перестроению “живых” мицеллярных цепей. Визуализированы точки сшивки червеобразных мицелл и нанопластин глины, обеспечивающие повышение вязкости исследуемых систем.

Роль концентрации наночастиц

Рассмотрим, как изменяются реологические свойства по мере возрастания количества добавленных наночастиц. Величину ньютоновской вязкости определяли из аппроксимации зависимостей вязкости от скорости сдвига с использованием модели Каро [44, 45]. На рис. 6а видно, что при увеличении концентрации бентонита от 0 до 0.04 об. % наблюдается интенсивный рост ньютоновской вязкости, а затем он заметно ослабевает. При этом значение модуля накоплений на плато практически не меняется (рис. 6в).

На рис. 6б представлена зависимость терминального времени релаксации от концентрации бентонита. Для оценки терминального времени релаксации в данной системе вычисляли обратную величину скорости сдвига, при которой наблюдается переход от плато вязкости к области падения на графике зависимости вязкости от ско-

рости сдвига. Известно [46, 47], что этот переход происходит при частоте, соответствующей пересечению частотных зависимостей модуля накоплений G' и модуля потерь G'' [48]. Соответствующая скорость сдвига в нашем случае была определена при помощи аппроксимации моделью Каро (рис. 2б) [44, 45]. Такой метод оценки терминального времени релаксации основан на том, что для исследуемой системы, как и для большинства растворов червеобразных мицелл ПАВ [46, 47], выполняется правило Кокса–Мерца, т.е. зависимость модуля комплексной вязкости от частоты хорошо согласуется с зависимостью вязкости от скорости сдвига (рис. 2б). В связи с этим оценка терминального времени релаксации из зависимости вязкости от скорости сдвига соответствует оценке данного времени релаксации из частотной зависимости модуля накоплений и потерь.

Показано (рис. 6б), что характер зависимости времени релаксации от концентрации наночастиц глины C_n в целом повторяет характер зависимости вязкости от C_n , что согласуется с формулой $\eta = G_0 \tau$ [10], выполняющейся для большинства вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ПАВ. Таким образом, для нанокомпозитной системы данное соотношение также выполняется.

Итак, значительное повышение вязкости, сопровождающееся увеличением времени релаксации, при C_n от 0 до 0.04 об. % можно объяснить ростом количества сшивок между нанопластинами и червеобразными мицеллами ПАВ и замедлением рептации мицелл.

При более высоких концентрациях C_n влияние наночастиц на реологические параметры заметно ослабевает. Выход реологических характеристик на насыщение при повышении концентрации наночастиц C_n ранее был предсказан в рамках модели взаимодействия, предложенной N.J. Wagner [17], и был экспериментально обнаружен при добавлении наночастиц диоксида кремния в сетку червеобразных мицелл катионных [17] и анионных ПАВ [20], а также при добавлении субмикронных частиц магнетита в мицеллярную сетку катионного ПАВ [43]. В настоящей работе этот эффект впервые был обнаружен для системы с несферическими наночастицами. Причина эффекта объясняется тем, что при определенной концентрации бентонита все торцевые части мицелл оказываются связанными с поверхностью наночастиц, поэтому дальнейшее увеличение количества наночастиц не вызывает образования дополнительных швов, а приводит к перераспределению торцевых частей мицелл между наночастицами, что слабо влияет на вязкость и время релаксации. Отметим, что в данной системе насыщение наблюдается при более низких концентрациях наночастиц глины по сравнению со сферическими наночастицами оксида кремния [17, 20]. Это позволяет предположить, что к одной нанопластине прикрепляется гораздо больше мицеллярных цепей, чем к сферической наночастице.

Оценим количество торцевых частей мицелл, присоединенных к одной наночастице в сетке, при насыщении, когда все концы мицелл присоединены к нанопластинам глины. Общее число торцевых частей мицеллярных цепей можно рассчитать, зная концентрацию мицелл в сетке. Для этого из реологических данных определим среднюю контурную длину мицелл L , используя формулу Гранека–Кейтса [37]

$$\frac{L}{l_e} \approx \frac{G_0}{G''_{\min}}$$

где G_0 – значение модуля накоплений на плато, G''_{\min} – значение минимума модуля потерь в области плато модуля накоплений (рис. 2а), l_e – контурная длина участки мицеллы между двумя зацеплениями.

Получено, что средняя длина мицелл составляет 2000 нм. Исходя из этого и зная массу ПАВ в растворе и объем одной молекулы ПАВ, можно оценить концентрацию мицелл в сетке как 3.5×10^{17} 1/л. Соответственно концентрация торцевых частей будет в два раза больше – 7×10^{17} 1/л. Количество нанопластин глины можно оценить, зная концентрацию нанопластин и их средний размер (согласно работе [27], он равен 100 нм). Определенная таким образом концентрация на-

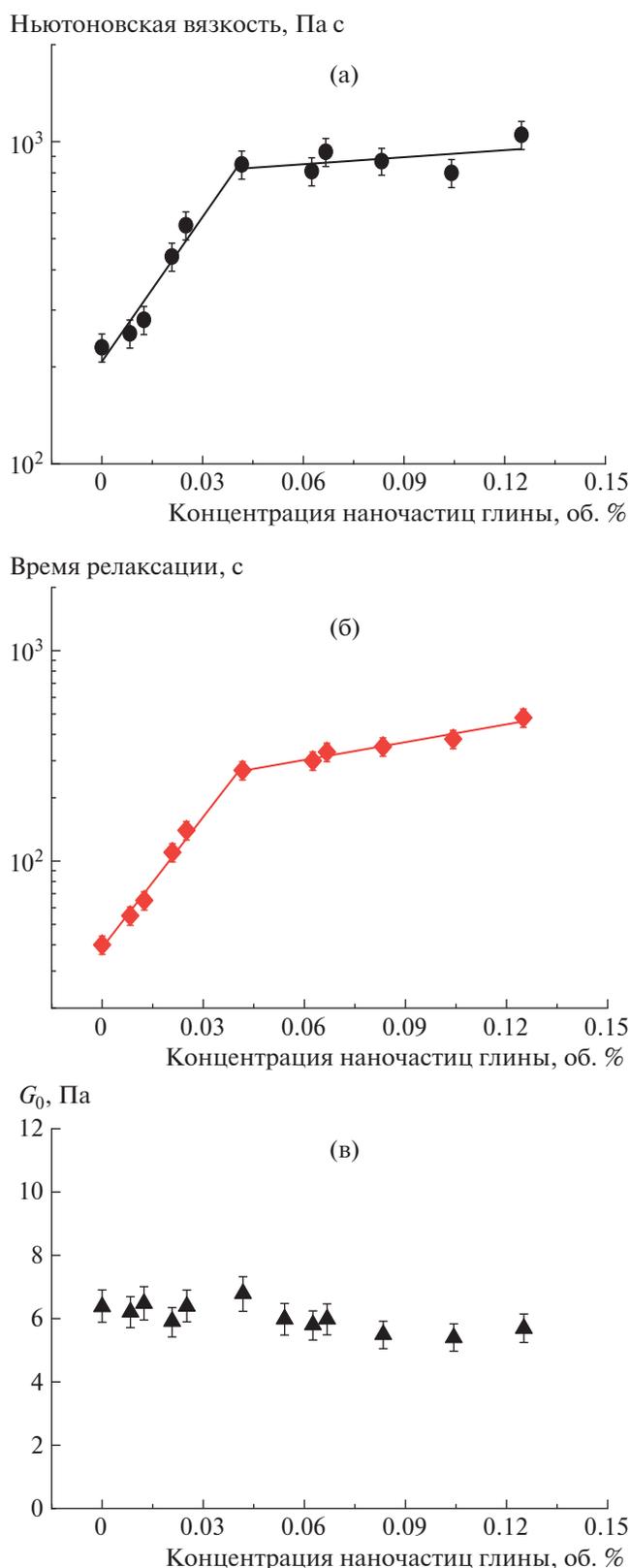


Рис. 6. Зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига (а), терминального времени релаксации (б) и значения модуля накоплений на плато (модуль упругости) (в) от концентрации наночастиц глины бентонит в сетках, содержащих 0.044 моль/л ОАБ и 0.004 моль/л ДСН.

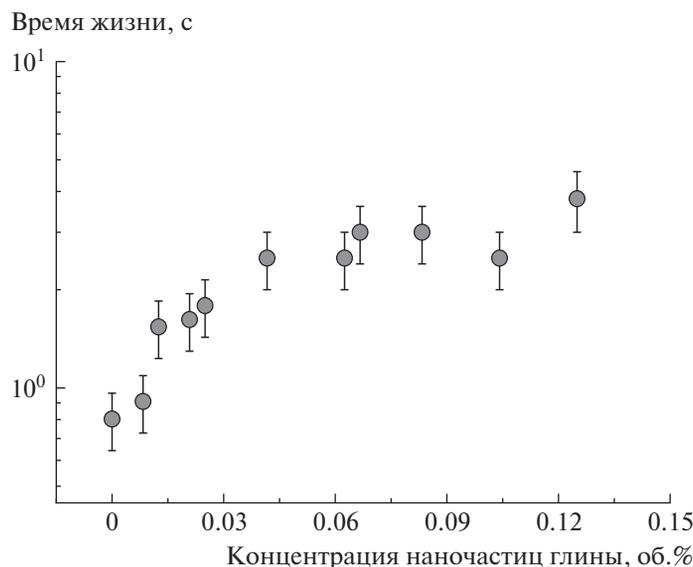


Рис. 7. Зависимость времени жизни, характеризующего интенсивность обновления сетки, от концентрации наночастиц глины бентонит, добавленной в раствор, содержащий 0.044 моль/л ОАБ и 0.004 моль/л ДСН.

нопластин составляет 1.1×10^{16} 1/л. При насыщении сетки наночастицами на каждую нанопластину приходится порядка 60 торцов мицелл. Отметим, что в случае наночастиц оксида кремния 30 нм к одной частице присоединяется не более трех торцевых частей червеобразных мицелл [41]. Таким образом, использование нанопластин глины с относительно большой площадью поверхности (размер пластин от 30 до 200 нм) по сравнению со сферическими наночастицами оксида кремния (диаметр 30 нм) позволяет увеличить функциональность сшивок в системе более чем на порядок. Полагая, что глина равномерно распределена в сетке, можно оценить, что расстояние между наночастицами составляет около 500 нм, что в несколько раз меньше контурной длины мицелл. Это обеспечивает условия для прикрепления всех торцевых частей мицелл к частицам глины.

Реологические данные позволяют также оценить характерное время жизни червеобразных мицелл $\tau_{ж}$ (время между последовательными разрывом и рекомбинацией цепи) из частоты ω^* минимума на частотной зависимости модуля потерь $G''_{мин}$ как $\tau_{ж} = 1/\omega^*$ [10, 36, 49]. Время жизни мицелл $\tau_{ж}$ характеризует интенсивность обновления сетки за счет обратимого разрыва живых цепей и вместе со временем рептации мицелл определяет время релаксации системы [2, 9]. Поскольку характерное время жизни червеобразных мицелл обычно составляет 0.01–1 с [9, 27], минимум модуля потерь $G''_{мин}$ обычно находится на частотной зависимости в области 1–100 рад/с. Для исследуемой сетки мицелл ПАВ без наночастиц время

жизни 0.8 с (рис. 5). При добавлении глины минимум $G''_{мин}$ сдвигается в область более низких частот (рис. 1), что указывает на рост времени жизни. В нанокompозитной системе обновление сетки происходит не только за счет обратимого разрыва цепей, но и за счет обратимого разрыва сшивок. В связи с этим наблюдаемое увеличение времени жизни может быть связано с тем, что время жизни сшивок мицелл с наночастицами больше времени жизни мицелл.

На рис. 7 представлена зависимость времени жизни от количества нанопластин в сетке. Видно, что в области интенсивного роста времени релаксации (0–0.04 об. % глины) время жизни возрастает, что согласуется с увеличением количества сшивок в сетке. Таким образом, повышение времени релаксации нанокompозитной сетки объясняется образованием сшивок с временем жизни больше, чем время жизни мицелл, что приводит к упрочнению мицеллярной сетки. Заметим, что если бы время жизни сшивок было бы меньше времени жизни мицелл, то эффект добавления наночастиц был бы незначительным.

Наше предположение о роли времени жизни сшивок по сравнению со временем жизни мицелл ранее не обсуждалось в литературе и может внести значимый вклад в объяснение эффектов добавления наночастиц в мицеллярную сетку, так как обнаруженные в литературе закономерности изменения свойств нанокompозитных мицеллярных сеток не всегда могут быть объяснены в рамках существующей модели [16].

Таким образом, в работе созданы и изучены нанокompозитные сетки мицеллярных цепей

ОАБ/ДСН и нанопластин природной глины бентонит. Показано, что нанопластины, действуя как физические сшивки, могут эффективно увеличивать ньютоновскую вязкость и расширять область упругого отклика сетки переплетенных мицеллярных цепей ПАВ. Нанопластины природной глины бентонит являются перспективным наполнителем для сеток “живых” мицеллярных цепей ПАВ, а полученные нанокомпозитные сетки на основе экологичных компонентов перспективны для практического применения, в частности в косметике или нефтедобыче.

Авторы выражают благодарность Е.Е. Махоевой (МГУ) за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-13-01535). Часть работы, связанная с получением изображений крио-ПЭМ (А.С. Орехов, Н.А. Архарова), поддержана Министерством науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lukanina K.I., Grigoriev T.E., Krashennnikov S.V., Magagulashvili V.G., Kamyshinsky R.A., Chvalun S.N.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 191. P. 119.
2. *Magid L.J.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 5647. № 97. P. 4064.
3. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Philippova O.E.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 215.
4. *Schubert B.A., Kaler E.W., Wagner N.J.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 10. P. 4079.
5. *Chu Z., Feng Y., Su X., Han Y.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 11. P. 7783.
6. *Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Grinin A.P.* // Colloid J. 2004. V. 66. № 2. P. 174.
7. *Movchan T.G., Soboleva I.V., Plotnikova E.V., Shchekin A.K., Rusanov A.I.* // Colloid J. 2012. V. 74. № 2. P. 239.
8. *Lin Z.* // Langmuir. 1996. V. 12. № 7. P. 1729.
9. *Turner M.S., Marques C., Cates M.E.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 3. P. 695.
10. *Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau S.J.* // Langmuir. 1994. V. 10. № 6. P. 1714.
11. *Boek E.S., Jusufi A., Löwen H., Maitland G.C.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 9413.
12. *Al-Muntasheri G.A., Liang F., Hull K.L.* // SPE Prod. Oper. 2017. V. 32. P. 186.
13. *Philippova O.E., Khokhlov A.R.* // Pet. Chem. 2010. V. 50. № 4. P. 266.
14. *Danov K.D., Kralchevska S.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 13. P. 5445.
15. *Qi Y., Kesselman E., Hart D.J., Talmon Y., Mateo A., Zakin J.L.* // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 354. № 2. P. 691.
16. *Philippova O.E., Molchanov V.S.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2019. V. 43. P. 52.
17. *Nettesheim F., Liberatore M.W., Hodgdon T.K., Wagner N.J., Kaler E.W., Vethamuthu M.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 15. P. 7718.
18. *Luo M., Jia Z., Sun H., Liao L., Wen Q.* // Colloids Surf. A. 2012. V. 395. P. 267.
19. *Fan Q., Li W., Zhang Y., Fan W., Li X., Dong J.* // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. № 9. P. 2507.
20. *Ismagilov I.F., Kuryashov D.A., Idrisov A.R., Bashkirtseva N.Y., Zakharova L.Y., Zakharov S.V., Alieva M.R., Kashapova N.E.* // Colloids Surf. A. 2016. V. 507. P. 255.
21. *Adamy S.T.* // J. Surfactants Deterg. 2019. V. 22. № 5. P. 1189.
22. *Zhao M., Zhang Y., Zou C., Dai C., Gao M., Li Y., Lv W., Jiang J., Wu Y.* // Materials (Basel). 2017. V. 10. № 9. P. 1096.
23. *Chauhan G., Ojha K., Baruah A.* // Brazilian J. Chem. Eng. 2017. V. 34. № 1. P. 241.
24. *FernLey G.W.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 1978. V. 55. № 1. P. 98.
25. *Gaynanova G.A., Valiakmetova A.R., Kuryashov D.A., Bashkirtseva N.Y., Zakharova L.Y.* // J. Surfactants Deterg. 2015. V. 18. № 6. P. 965.
26. *Weers J.G., Rathman J.F., Axe F.U., Crichlow C.A., Folland L.D., Scheuing D.R., Wiersema R.J., Zielske A.G.* // Langmuir. 1991. V. 7. № 5. P. 854.
27. *Molchanov V.S., Efremova M.A., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rogachev A.V., Philippova O.E.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 314. P. 113684.
28. *Tayebbe R., Mazrui V.* // J. Water Environ. Nanotechnol. 2018. V. 3. № 1. P. 40.
29. *Luckham P.F., Rossi S.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1999. V. 82. № 1. P. 43.
30. *Molchanov V.S., Efremova M.A., Kiseleva T.Y., Philippova O.E.* // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2019. V. 10. № 1. P. 76.
31. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviev D.V., Ivankov O.I., Kovalev Y.S., Utrobin P.K., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Rulev M.I., Gordeliy V.I.* // J. Phys., Conf. Ser. 2017. V. 848. № 1. P. 012010.
32. *Andreeva A.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Islamov A.K., Kuklin A.I.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 20. P. 1216.
33. *Iancu C.V., Tivol W.F., Schooler J.B., Dias D.P., Henderson G.P., Murphy G.E., Wright E.R., Li Z., Yu Z., Briegel A., Gan L., He Y., Jensen G.J.* // Nat. Protoc. 2007. V. 1. P. 2813.
34. *Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 3. P. 565.
35. *Paineau E., Michot L.J., Bihannic I., Baravian C.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 12. P. 7806.
36. *Calabrese M.A., Rogers S.A., Murphy R.P., Wagner N.J.* // J. Rheol. 2015. V. 59. № 5. P. 1299.
37. *Granek R., Cates M.E.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 6. P. 4758.
38. *Jodar-Reyes A.B., Leermakers F.A.M.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 18415.
39. *Sambasivam A., Sangwai A. V., Sureshkumar R.* // Langmuir. 2016. V. 32. № 5. P. 1214.

40. *Qin W., Yue L., Liang G., Jiang G., Yang J., Liu Y.* // Chem. Eng. Res. Des. 2017. V. 123. № 18. P. 14.
41. *Helgeson M.E., Hodgdon T.K., Kaler E.W., Wagner N.J., Vethamuthu M., Ananthapadmanabhan K.P.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 11. P. 8049.
42. *Ramsay J.D.F., Lindner P.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. № 23. P. 4207.
43. *Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E.* // Langmuir. 2015. V. 31. № 1. P. 110.
44. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Philippova O.E.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 49. P. 2547.
45. *Croce V., Cosgrove T., Dreiss A., King S., Maitland G., Hughes T.* // Langmuir. 2005. № 20. P. 6762.
46. *Manero O., Bautista F., Soltero J.F.A., Puig J.E.* // J. Nonnewton. Fluid Mech. 2002. V. 106. № 1. P. 1.
47. *Anderson V.J., Pearson J.R., Boek E.S.* // Rheol. Rev. 2006. P. 217.
48. *Couillet I., Hughes T., Maitland G., Candau F.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 12. P. 5271.
49. *Rogers S.A., Calabrese M.A., Wagner N.J.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2014. V. 19. № 6. P. 530.

УДК 541.64:533.15:546.264=31

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ГАЗОВ, СОДЕРЖАЩИХ CO₂

© 2021 г. А. Ю. Алентьев^{а,*}, В. Е. Рыжих^а, Н. А. Белов^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

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

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 13.04.2021 г.

Принята к публикации 17.05.2021 г.

В последние десятилетия необходимость выделения диоксида углерода из промышленных газовых потоков, его хранения и утилизации обоснована, как правило, экологическими проблемами. Однако выделение CO₂ из промышленных смесей газов является самостоятельной важной проблемой химической технологии. Обзор посвящен рассмотрению и анализу полимерных материалов для мембранного разделения смесей, содержащих CO₂, которые представляют интерес для очистки природного и биогаза, дымовых газов и очистки водорода из продуктов конверсии метана и водяного газа. В этой связи актуальными для мембранного разделения являются пары газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂ и CO₂/H₂. Перспективные полимерные материалы должны обладать выгодным сочетанием проницаемости CO₂ и селективности по интересующей паре газов, т.е. должны располагаться вблизи верхней границы диаграммы Робсона или превосходить ее. Для разделения первых двух пар газов хорошие газоразделительные параметры имеют жесткоцепные высокопроницаемые стеклообразные полимеры различных классов (полимеры с внутренней микропористостью, полиимиды, полинорборнены, полибензоксазолы и т.д.). Для разделения пары CO₂/N₂ наиболее выгодные свойства показывают полимеры, имеющие функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с диоксидом углерода (алифатические простые полиэфиры и полиамиды с их олигомерными фрагментами, полинорборнены с группами Si–O–C, Si–O–Si, полимеры с ионогенными группами и т.д.). Для очистки водорода от диоксида углерода при высоких температурах перспективны термостойкие барьерные полимеры на основе полибензимидазолов.

DOI: 10.31857/S2308114721020011

В многочисленных работах и обзорах последних 20 лет [1–5] необходимость выделения CO₂ из промышленных газовых потоков обосновывается экологической проблемой глобального потепления вследствие увеличения концентрации CO₂ как парникового газа в атмосфере. И хотя, несомненно, есть свидетельства роста среднегодовой температуры на планете, рост концентрации CO₂ в атмосфере может быть как следствием, так и причиной климатических изменений. Тем не менее, вне всякой связи с экологической проблемой выделение CO₂ из промышленных смесей газов, содержащих CO₂, является важнейшей проблемой химической технологии. Диоксид углерода используется не только в пищевой промышленности, но и в химической для производства соды и других карбонатов, в металлургии; также он применяется в качестве сверхкритического растворителя [6], мономера для синтетических полимеров [7], “сухого льда”, пропеллента и т.д. [8].

Основные промышленные источники CO₂ – дымовые газы и газовые потоки, получаемые в процессах обогащения природного газа или биогаза (табл. 1). При современных тенденциях перехода на водородную энергетику основным источником водорода является синтез-газ из природного газа, или из угля. Монооксид углерода по реакции водяного газа также переводят в смесь водорода и CO₂, поэтому получаемый из синтез-газа водород обязательно содержит значительное количество CO₂ (табл. 1). Традиционный способ выделения диоксида углерода из промышленных газовых потоков – абсорбционный (аминная очистка) [1, 5], сопровождающийся дополнительным этапом регенерации абсорбента. Применение абсорбционных методов с использованием мембранных контакторов менее энергозатратно [9–12], однако также включает этап регенерации абсорбента. Реже применяют столь же энергоемкие криогенный или адсорбционный методы. В связи с этим переход на безреагентные и энер-

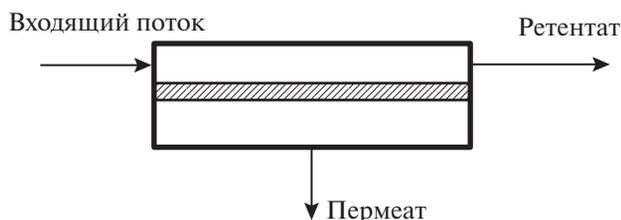
Таблица 1. Содержание основных компонентов в промышленных смесях газов, содержащих CO₂, и мембраны, применяемые для их разделения

Разделяемая смесь	Пара газов	Содержание основных компонентов	CO ₂ в пермеате или ретентате	Мембраны, применяемые в промышленности
Природный газ	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ : 20–40%	Пермеат	Ацетат целлюлозы (NATCO, UOP Honeywell, Grace); Полиимид (AirLiquide); Полисульфон (AirProducts); Перфторполимеры (MTR)
Биогаз		CH ₄ : 60–80%		
Дымовые газы	CO ₂ /N ₂	CO ₂ : 30–40%	Пермеат	Пилотные установки: Полиимиды; FSC; PEEKWC
Продукты реакции водяного газа		CH ₄ : 45–70%		
		N ₂ : 5–15%		
Продукты реакции водяного газа	CO ₂ /H ₂	CO ₂ : 8–15%	Пермеат или ретентат*	Пилотные: Pd-мембраны для выделения H ₂
		N ₂ : 60–70%		
		H ₂ O: 15–25%		
		CO ₂ : 40–45%		
		H ₂ : 50–60%		

*Зависит от природы материала, механизма проницаемости, обусловленной диффузией или растворимостью. FSC – мембраны с фиксированным носителем (fixed-site carrier); PEEKWC – полиэфирэфиркетон с кардовой группировкой.

госберегающие модульные мембранные технологии при разделении таких смесей газов весьма перспективны.

Мембранные технологии являются разделением в потоке. Входящий (сырьевой) поток разделяется на поток, проходящий через мембрану (пермеат), обогащенный быстропроникающим компонентом, и поток над мембраной (ретентат), обогащенный медленнопроникающим компонентом.



Как правило, процессы мембранного газоразделения реализуются с использованием полимерных мембран с тонким (от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров) непористым селективным слоем [13–15]. Массоперенос в таких мембранах осуществляется по механизму растворение–диффузия. Стационарный поток газа через мембрану прямо пропорционален перепаду давления и обратно пропорционален толщине мембраны:

$$J = P\Delta p/l, \quad (1)$$

где Δp – перепад давления на мембране, l – толщина мембраны (селективного слоя), P – коэффициент проницаемости газа материала селективного слоя мембраны. В литературных источниках P обычно приводится во внесистемных единицах Баррер (1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.) см/см² с (см рт. ст.)). Для харак-

теристики мембран с неизвестной толщиной селективного слоя используют величину проницаемости P/l в единицах GPU (1 GPU = 10^{-6} см³(н.у.)/(см² с (см рт. ст.))).

Величина P определяется коэффициентами диффузии D и растворимости S газа в материале

$$P = DS \quad (2)$$

В литературе по мембранной тематике, как правило, D выражается в см²/с, а S – в см³(н.у.)/(см³ см рт. ст. либо в см³(н.у.)/(см³ атм.

Фактором, характеризующим эффективность газоразделительного процесса, является селективность разделения газов i и j :

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j \quad (3)$$

С учетом выражения (2) селективность α_{ij} является произведением селективности диффузии $\alpha_{ij}^D = D_i/D_j$ на селективность растворимости $\alpha_{ij}^S = S_i/S_j$.

Величины P , D и S , селективности проницаемости, диффузии и растворимости считаются параметрами системы полимер–газ при постоянной температуре и небольших перепадах давления [13–15]. Чем больше P для быстропроникающего компонента i и больше селективность разделения для конкретной пары газов α_{ij} , тем выгоднее данный полимер применять в качестве мембранного материала. Однако с увеличением проницаемости в целом селективность падает. В связи с этим эффективность полимера для разделения той или иной пары газов определяется положением на соответствующих диаграммах проницаемость–селективность (диаграммах Робсона) по отношению к так называемым верхним границам распределения [16–20]. В промышленных смесях газов CO₂ является, как правило, быстропрони-

Таблица 2. Эффективные кинетические диаметры и эффективные параметры Леннард-Джонса по работе [21]

Газ	$d_{эф}, \text{Å}$	$(\epsilon/k)_{эф}, \text{K}$
H ₂	2.14	62.2
N ₂	3.04	83.0
CO ₂	3.02	213.4
CH ₄	3.18	154.7

кающим компонентом, поэтому считается, что для обеспечения эффективного потока CO₂ через мембрану величина $P(\text{CO}_2)$ в современных мембранных полимерных материалах должна быть не менее 100 Баррер, а для мембран 100 GPU [3, 5].

Для промышленных смесей газов, содержащих CO₂, можно выделить основные пары газов, перспективных для мембранного газоразделения: CO₂/CH₄, CO₂/N₂, и CO₂/H₂. В каждом из трех случаев необходимо применять различные полимерные материалы, селективность которых определяется разными соображениями.

Коэффициент диффузии газа в полимерном материале по известным из литературы линейным корреляциям зависит от квадрата эффективного кинетического диаметра d [21]:

$$\lg D = K_1 - K_2 d^2 \quad (4)$$

Коэффициент растворимости зависит от параметра Леннард-Джонса для газов ϵ/k [21]:

$$\lg S = K_3 + K_4(\epsilon/k) \quad (5)$$

Эффективные кинетические диаметры и эффективные параметры Леннард-Джонса для указанных выше газов представлены в табл. 2.

Поскольку для пары газов CO₂/CH₄, диаметр CH₄ существенно выше, коэффициент диффузии CO₂ больше, чем CH₄. Из сравнения данных по параметрам Леннарда-Джонса видно, что и коэффициент растворимости CO₂ больше, чем CH₄. Следовательно, и проницаемость CO₂ значительно превышает таковую для CH₄, а селективность разделения пары газов CO₂/CH₄ определяется селективностью и диффузии, и растворимости. С точки зрения мембранных процессов пермеат должен обогащаться CO₂, а CH₄ должен концентрироваться в ретентате. Данный процесс наиболее удобный по технологическому оформлению. Естественно, что это и наиболее удобная для мембранного разделения пара газов, и с 80-х годов XX века стали применяться мембраны на основе ацетата целлюлозы (Seraflex) для выделения CO₂ из природного газа, несмотря на то, что величина $P(\text{CO}_2)$ для ацетата целлюлозы не превышает 6 Баррер [22]. Дешевизна полимера в

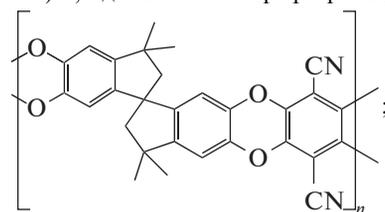
данном случае была решающим аргументом. Природный газ, как правило, содержит 20–40% CO₂ (табл. 1), однако в некоторых случаях – вплоть до 70% [23]. Высокое содержание CO₂, конечно, требует многоступенчатого разделения смеси, что не способствует удешевлению процесса. В биогазе также содержится 30–40% CO₂, поэтому для его выделения используют те же мембранные материалы, что и при очистке природного газа (табл. 1). Азот, как и метан, накапливается в ретентате, однако разделение N₂/CH₄ является нетривиальной задачей в связи с низкой селективностью полимерных материалов в отношении данной пары газов. Тем не менее, примесь азота (до 15%) не мешает использовать выделенный метан для сжигания [24]. Следовательно, для пары газов CO₂/CH₄ поиск новых мембранных материалов определенно связан с материалами с повышенной проницаемостью по CO₂ и относительно высокой селективностью разделения CO₂/CH₄. Некоторые примеры таких материалов представлены в табл. 3. Применение сверхвысокопроницаемых стеклообразных полиацетиленов (ПТМСП), высокопроницаемых полиимидов, или высокоэластических полимеров (ПДМС) для разделения этой пары газов невыгодно, поскольку высокая проницаемость CO₂ [25–27], сопровождается низкой селективностью диффузии CO₂/CH₄ (табл. 3). Для разделения данной пары газов перспективно применение перфторированных [17, 28–30] и поверхностно фторированных [31, 32] аморфных полимеров, которые также привлекательны в связи с тем, что селективность N₂/CH₄ для них выше 1.5–2.0. Однако их использование крайне ограничено вследствие узкого ассортимента и высокой стоимости. Верхние границы на диаграмме Робсона (рис. 1) для этой пары газов определяют, как правило, жесткоцепные высокопроницаемые стеклообразные полимеры [33] из групп лестничных полимеров с внутренней микропористостью (PIM) [5, 17, 19, 34–39] и термически преобразованных (TR) полимеров [5, 17, 20, 34, 40, 41]. Для ряда лестничных полимеров наблюдается достаточно высокая селективность диффузии (табл. 3) [42], что при повышенной растворимости CO₂ приводит и к высокой селективности разделения. Преимущества и недостатки указанных полимеров будут обсуждаться ниже.

Для пары газов CO₂/N₂, основной при разделении дымовых газов (табл. 1), кинетические диаметры газов практически одинаковы (табл. 2), поэтому селективность диффузии невелика и мало отличается от единицы [43]. Поскольку параметр Леннард-Джонса у CO₂ существенно больше, чем у N₂, селективность разделения этой пары газов в основном определяется селективностью растворимости. Следовательно, для данной пары газов

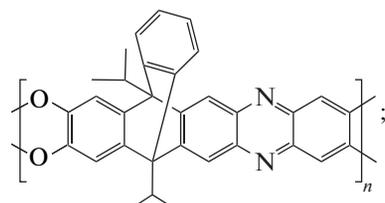
Таблица 3. Примеры полимеров различных классов для разделения пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂; их температуры стеклования и газоразделительные характеристики (пояснения в тексте)

Полимер	T _g , °C	P(CO ₂), Баррер	α			D(CO ₂) × 10 ⁸ , см ² /с	α ^D CO ₂ /CH ₄	Литература
			CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂			
ПДМС	-120	3250	3.4/17	12/24	5/25	1100	0.9/2.1	25
ПТМСП	>280	27000	1.8/7.5	4.1/11	1.8/52	3300	0.9/1.2	26
6FDA-рTMPD	420	678	20/30	18/41	1.2/15	21	5/16	27
AF2400	250	2600	6/18	4.7/26	1.1/24	580	2.1/2.9	28
PIM-1	>350	4970	12/14	18/21	2.9/29	81	2.8/8.1	36
TPIM-1	>350	1550	31/22	29/31	0.6/20	24	8.4/15	37
PIM-EA-TB	>350	7140	10/12	14/18	0.9/33	87	2.4/7.8	38
SBF-PIM	>350	13900	13/9.6	18/14	2.2/41	180	4.3/5.3	39
TR	>450	1624–5569	22–46/14–22	13–26/20–30	0.91–1.5/20–30	165–260	7.0–16/4.4–5.6	40, 41
PEBAH 1074	-40	111	11/60	–	–	93.8	1.1/7.5	44
PEBAH 1657	-40	106	20/61	77/78	12.5/8.1	61	1.9/9.4	45
PEBAH 2533	-65	204	8.1/48	26/62	5.0/10	167	1.4/5.5	46

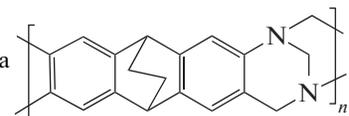
Примечание. ПТМСП – политриметилсиллилпропин; ПДМС – полидиметилсилоксан; 6FDA – 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид; рTMPD – 2,3,5,6-тетраметилфенилендиамин; AF2400 – поли[4,5-дифтор-2,2-бис-(трифторметил)-1,3-диоксол-со-тетрафторэтилен]; PIM-1 – полимер с внутренней микропористостью (полибензодиоксан)



TPIM-1 – триптиценовый полимер с внутренней микропористостью



PIM-EA-TB – PIM-подобный полимер с основанием Трегера



SBF – спиро-бис-флуорен; TR – термопреобразованные полимеры; PEBAH 1074 – блок-сополимер полиэфир–полиамид (45% – полиамид 12.55% – полиэтиленоксид); PEBAH 1657 – блок-сополимер полиэфир–полиамид (40% – полиамид нейлон-6, 60% – полиэтиленгликоль); PEBAH 2533 – блок-сополимер полиэфир–полиамид (12% – полиамид 12.84% – политетраметиленоксид).

поиск новых мембранных материалов связан с материалами с повышенной растворимостью CO₂ и проницаемостью, а также с повышенной селективностью разделения. С точки зрения мембранных процессов, пермеат должен обогащаться CO₂, а N₂ концентрироваться в ретентате, что также достаточно удобно для мембранной технологии. В то же время дымовые газы перед применением мембранного разделения необходимо охлаждать, к тому же они обогащены парами воды и окислами серы или азота, что требует дополнительной очистки. В связи с этим необходимость применения дополнительных стадий сдерживает применение мембранного газоразделения для пары газов CO₂/N₂ – на сегодняшний день существуют только пилотные установки. С точки зре-

ния диаграммы Робсона (рис. 2) верхние границы для пары газов CO₂/N₂ весьма условны, поскольку облако точек практически вытянуто вдоль оси проницаемости. Впрочем, верхние границы также определяются теми же группами полимеров, что и в случае пары CO₂/CH₄, т.е. PIM-полимерами [19, 20, 34]. Тем не менее, именно для пары газов CO₂/N₂ в последние годы исследуют материалы с повышенной растворимостью CO₂ на основе блок-сополимеров полиамидов с полиэтиленоксидом (типа PEBAH [44–46]), которые также определяют верхнюю границу для пары газов CO₂/N₂ (табл. 3), или других сополимеров и сеток, содержащих алифатические полиэфирные блоки. Среди изучаемых материалов фигурируют полиноборнены с алифатическими эфирными

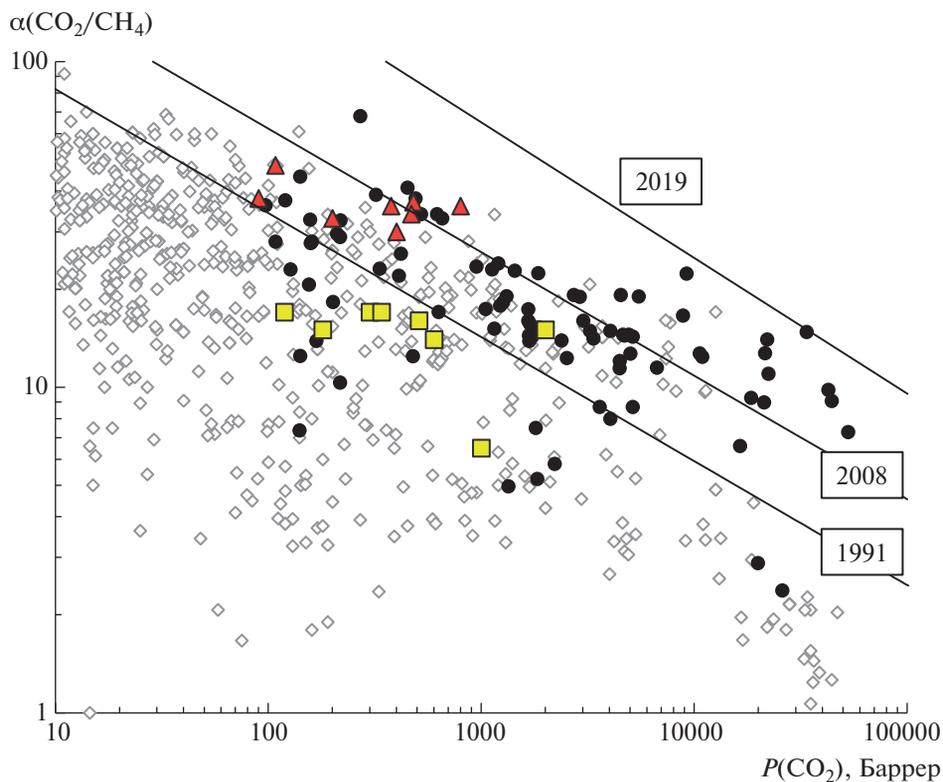


Рис. 1. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов CO_2/CH_4 с верхними границами 1991 [16] и 2008 [17] гг. Также на диаграмме указана граница 2019 г. из работы [19]. Ромбы – массив полимеров из Базы данных ИНХС РАН [22]; круги – данные из табл. 4; квадраты – данные из табл. 5; треугольники – данные из табл. 6. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

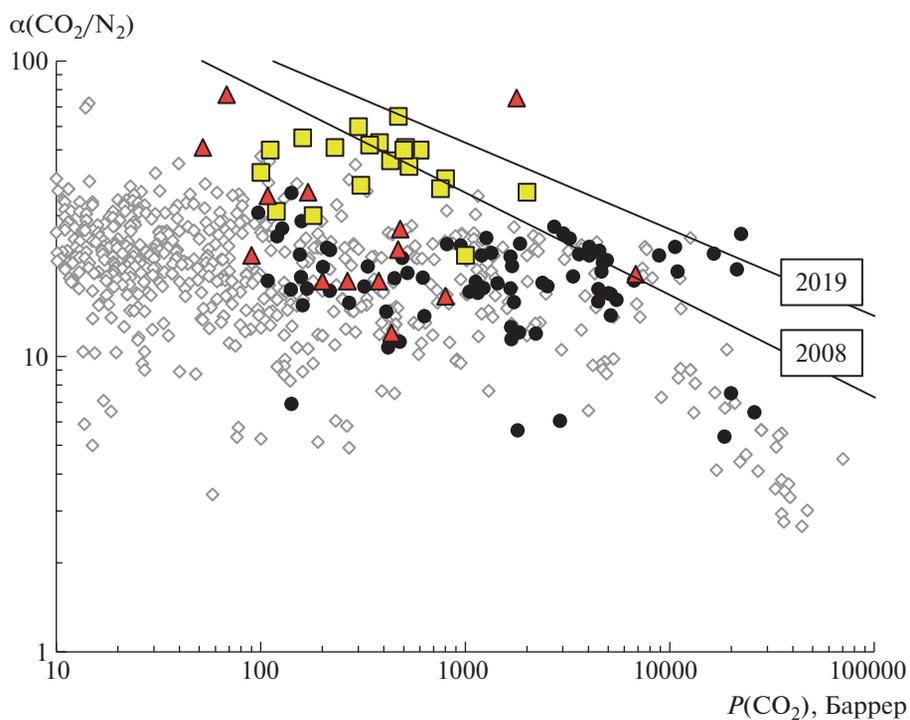


Рис. 2. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов CO_2/N_2 с верхней границей 2008 [17] г. Также на диаграмме указана граница 2019 г. из работы [19]. Ромбы – массив полимеров из Базы данных ИНХС РАН [22]; круги – данные из табл. 4; квадраты – данные из табл. 5; треугольники – данные из табл. 6.

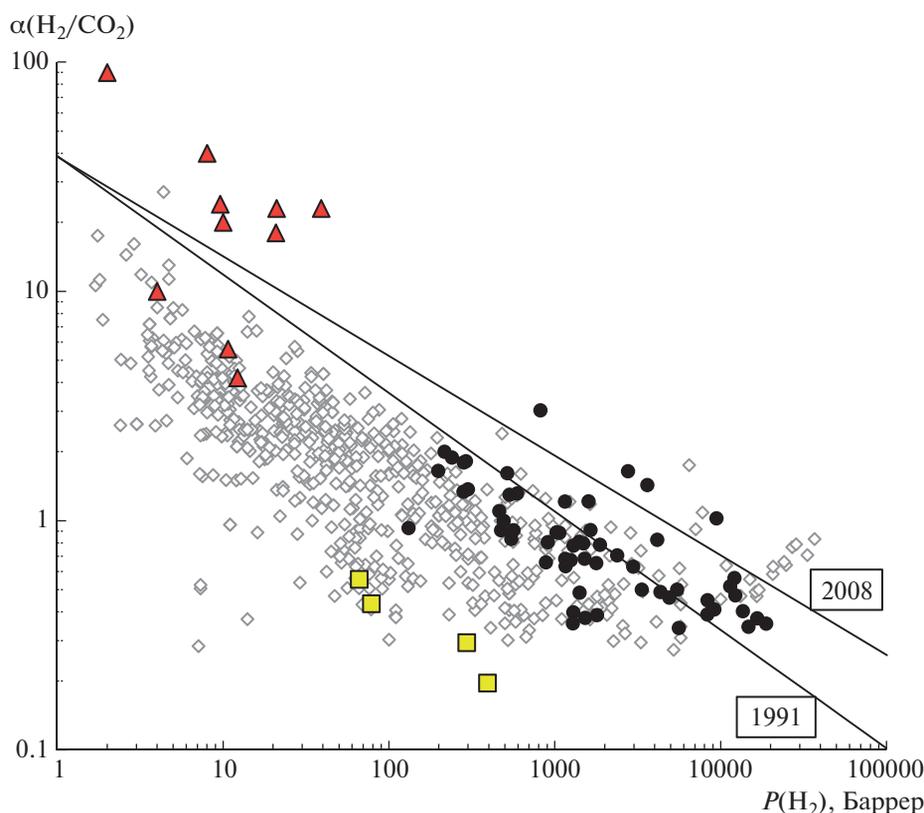


Рис. 3. Диаграмма Робсона для пары газов H_2/CO_2 с верхними границами 1991 [16] и 2008 [17] гг. Ромбы — массив полимеров из Базы данных ИНХС РАН [22]; круги — данные из табл. 4; квадраты — данные из табл. 5; треугольники — данные из табл. 7.

боковыми группами, также ведется разработка мембран с активным транспортом CO_2 . Преимущества и недостатки этих материалов также будут обсуждаться ниже.

Наиболее сложной для мембранного разделения является пара газов H_2/CO_2 (или CO_2/H_2), однако и наиболее важной, поскольку в современных технологиях стоит задача перехода на водородную энергетику, а получаемый из синтез-газа водород обязательно содержит большое количество CO_2 (табл. 1). Несмотря на то, что диаметр молекулы H_2 мал по сравнению с CO_2 (табл. 2) и коэффициент диффузии H_2 существенно выше, чем у CO_2 , растворимость H_2 в полимерах настолько мала по сравнению с растворимостью CO_2 , что величины коэффициентов проницаемости H_2 и CO_2 для многих полимеров сравнимы: для большинства полимеров селективность H_2/CO_2 не превышает 2–4, а диаграмма Робсона проходит через линию инверсии селективности $\alpha = 1$ (рис. 3). Это означает, что существует много полимеров, для которых проницаемость CO_2 выше, чем для водорода, такие, как высокоэластические полимеры, высокопроницаемые стеклообразные полимеры, например, полиацетилены,

полиноборнены, лестничные РИМ-полимеры (табл. 3). Для таких полимеров основной компонент смеси водород оказывается в ретентате, а в пермеате накапливается CO_2 , что выгодно с точки зрения технологического процесса. Повышение проницаемости CO_2 по сравнению с водородом, как и в случае пары газов CO_2/N_2 , может быть реализовано и с помощью применения сополимеров на основе алифатических эфиров или в мембранах с активным транспортом CO_2 . Именно поэтому в работах зачастую рассматривают пары газов CO_2/N_2 и CO_2/H_2 совместно, а для пары газов CO_2/H_2 также сформирована диаграмма проницаемость–селективность (рис. 4), для которой проведена особая верхняя граница [13, 47]. Тем не менее, для большинства стеклообразных полимеров селективность H_2/CO_2 больше единицы, и для этих материалов основной компонент смеси, водород, оказывается в пермеате, что с точки зрения технологического оформления процесса невыгодно. Тем не менее, для низкопроницаемых термостойких полимеров, например для полибензимидазола [48], с повышением температуры может наблюдаться увеличение селективности

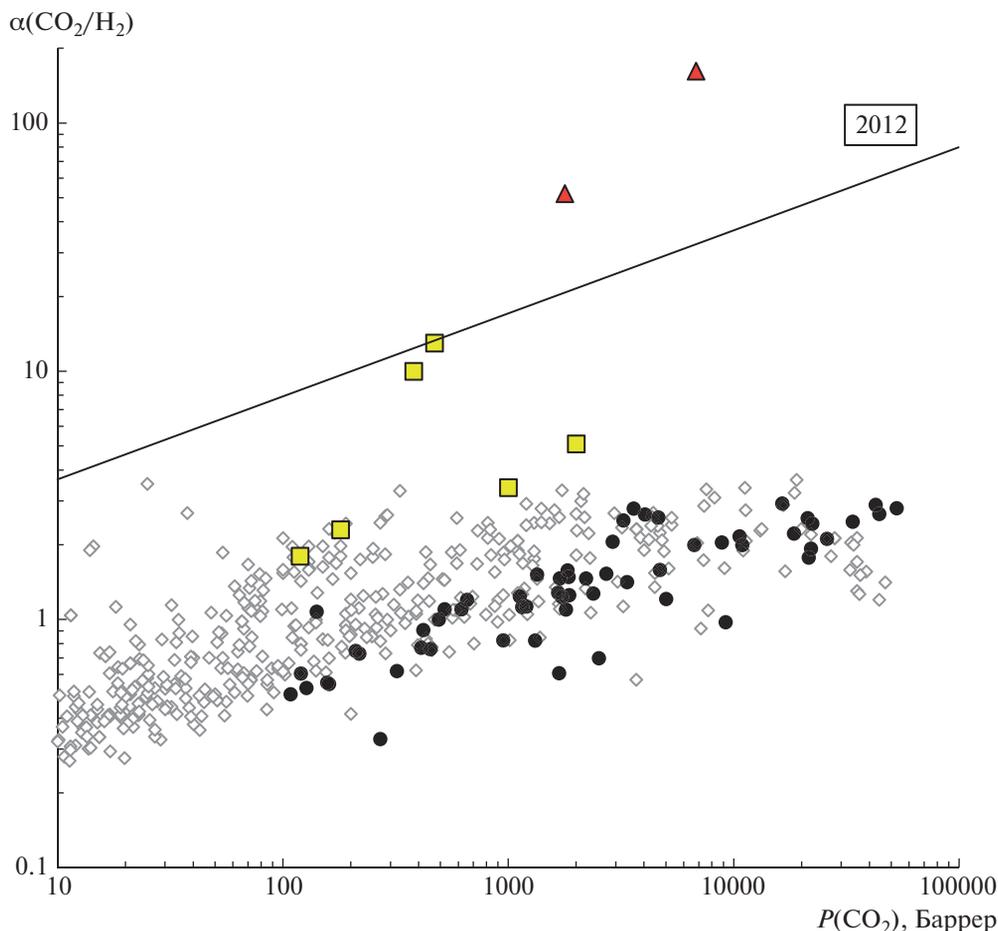


Рис. 4. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов CO_2/H_2 . Верхняя граница 2012 г. из работы [47]. Ромбы — массив полимеров из Базы данных ИНХС РАН [22]; круги — данные из табл. 4; квадраты — данные из табл. 5; треугольники — данные из табл. 6.

H_2/CO_2 при резком росте проницаемости водорода.

При анализе перспективности полимеров и полимерных мембран для разделения смесей газов, содержащих CO_2 , в табл. 3 и в последующих таблицах наряду с величиной коэффициента проницаемости CO_2 , или проницаемости мембраны, даны селективности разделения всех основных пар газов (CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , и CO_2/H_2 , или H_2/CO_2), а полужирным показаны данные для селективности материала на соответствующей верхней границе диаграмм Робсона 2008 г. [17] (или верхней границе для CO_2/H_2 [47]) при данном уровне проницаемости диоксида углерода. Сравнение селективностей показывает расположение полимера относительно верхней границы. Если в цитируемых работах приведены коэффициенты диффузии CO_2 , в таблицах указываются соответствующие величины D , селективности диффузии, и полужирным — данные для селективности диффузии на верхней границе диаграм-

мы коэффициент диффузии—селективность диффузии [42, 43] для пары газов CO_2/CH_4 . Сравнение селективностей диффузии свидетельствует о возможной упорядоченности упаковки цепей в полимерной матрице [42, 49].

ЖЕСТКОЦЕПНЫЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

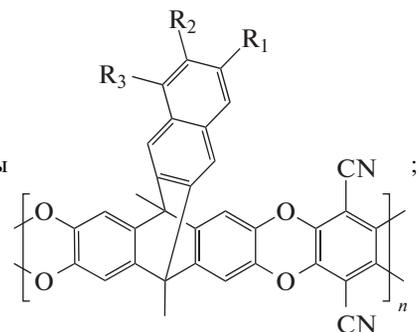
Жесткоцепные высокопроницаемые полимеры, формирующие верхние границы диаграммы Робсона 1991 г. [16] и 2008 г. [17] в области высоких коэффициентов проницаемости представлены в основном полиацетиленами [16, 17], перфторированными аморфными тефлонами AF [17, 29, 30] и лестничными PIM-полимерами с внутренней микропористостью [17, 34, 35]. Жесткоцепные высокопроницаемые стеклообразные полимеры [33] из группы термически преобразованных (TR) полимеров [5, 17, 34] также располагаются в области верхней границы и выше, иногда их

Таблица 4. Перспективные жесткоцепные высокопроницаемые полимеры и их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂ (пояснения в тексте)

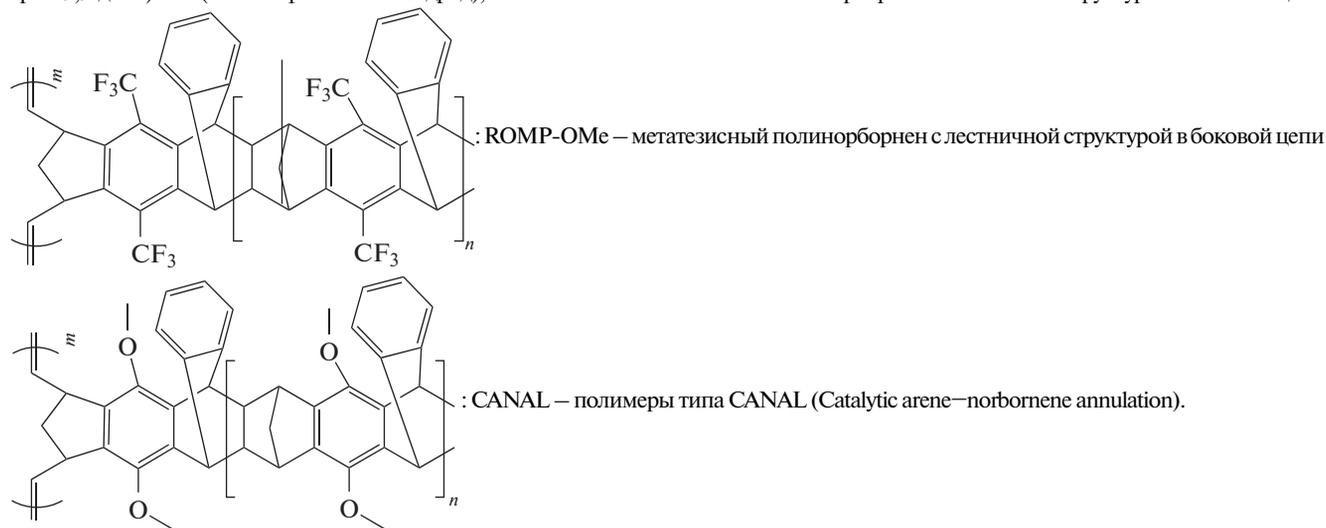
Полимер	P(CO ₂), Баррер	α			D(CO ₂) × × 10 ⁸ , см ² /с	α ^D CO ₂ /CH ₄	Лите- ратура		
		CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂					
PIM-Trip	21500– 52800	7.3–15/ 5.8–8.2	14–22/ 9.1–12	1.8–7.8/ 48–65	170–640	1.6–4.8/ 2.8–5.5	20		
Trip-ПИ	PMDA TPDA NTDA BCDA 6FDA	1310–5010	13–19/ 14–24	16–19/ 21– 33	0.82–1.4/ 19–29	–	–	52	
			120–1730	14–38/ 21–58	15–26/ 30–75	0.61– 1.2/ 8.4–21	14	8.9/ 20	52, 53
			201	18/ 48	20/ 63	–	–	–	55
			218–5140	8.7–33/ 14–46	13–23/ 20–61	0.73/ 10–30	67	2.5/ 9.0	54–56
ПИ с осно- ваниями Трегера	PMDA MMDA + + FDDA	4460	11/ 15	15/ 21	–	–	–	54	
		1120–1200	23–24/ 24–25	22/ 34–35	1.1–1.2/ 18	16–18	4.6–5.3/ 18–19	57, 58	
ПИ с основаниями Трегера и SBF	4470	12/ 15	17/ 21	–	58	3.3/ 9.6	54		
SBF-ПИ	4700–6670	12–14/ 13–15	18–21/ 19–21	1.6–2.0/ 29–32	–	–	59		
SBF-PIM	8850–22300	6.6–17/ 8.0–11	15–26/ 12–17	2.0–2.9/ 36–48	91–310	2.1–4.8/ 4.0–7.6	60		
PIM-подобные сопо- лимеры	1230–5480	18–23/ 14–24	17–28/ 20–34	1.8–4.2/ 1–30	24–120	1.7–6.3/ 6.7–15.2	61–66		
Кардовые ПИ	155–217	21–29/ 47–53	17–22/ 61–69	–	–	–	67		
Пентиптиценовые ПИ SBIDA-ПИ	812	–	24/ 39	–	–	–	68		
	158–333	23–28/ 40–52	20–29/ 53–68	–	–	–	69		
ПИ с псевдоосновани- ями Трегера	948	24/ 27	24/ 37	1.3/ 20	–	–	70		
	1660	17/ 22	22/ 30	0.82/17	–	–	70		
Перфторированные полимеры	141–1800	7.5–13/ 21–55	5.6–6.9/ 29–71	1.1/ 8.9	270	2.3/ 4.3	71, 72		
Полиноборнены	140–25900	2.4–10/ 7.6–55	6.5–20/ 12–71	2.1/ 8.9–51	25–29	2.5–2.8/ 14– 15	73–75		
	755–937	–	16–37/ 37–40	–	–	–	76		
ROMP	CF3	21300	5.4/ 8.2	9.0/ 12	2.1/ 24	630	2.0/ 2.8	77	
	OMe	2900	11/ 17	19/ 25	2.6/ 48	91	3.5/ 7.6	77	
CANAL полимеры	157–2520	12–33/ 18–53	16–22/ 26–68	0.56–1.5/ 9.2–23	11–35	3.1–5.9/ 13–23	78, 80		
	1340–2210	5.0–5.8/ 19–23	11–12/ 27–32	1.5–1.6/ 19–22	8.5–13	2.1–2.5/ 21–26	79		
TR-полимеры	108–410	22–28/ 37–61	14–18/ 49–78	0.5–0.6/ 8.1–13	–	–	86–90		
	270–655	33–68/ 31–43	20–32/ 42–57	0.33–1.2/ 11–15	–	–	86–90		

Таблица 4. Окончание

Примечание. PIM-Trip – группа триптиценовых PIM-подобных полимеров общей структуры



Trip ПИ – полиимиды с триптиценовыми диаминами; PMDA – пиромеллитовый диангидрид; TPDA – триптиценовый диангидрид; NTDA – 1,4,5,8-нафталинтетракарбоксильный диангидрид; BCDA – бицикло[2.2.2]окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоксильный диангидрид; SBIDA – спиро-*bis*-индановый диангидрид; MMDA – 5,5'-(мезитилметилеилен)-*bis*-(4-метилфталеиновый ангидрид); FDDA – 5,5'-(9H-флуорен-9,9-диил)-*bis*-(4-метилфталеиновый ангидрид); ROMP-CF3 – метатезисный полинорборнен с лестничной структурой в боковой цепи



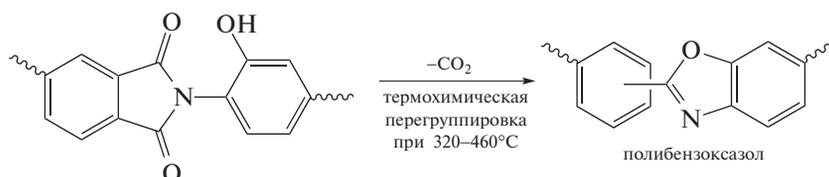
выделяют в самостоятельную группу полимеров [17, 33].

Лестничные и частично лестничные аморфные полимеры с жестким изгибом основной цепи (PIM-полимеры) представляют собой отдельный класс высокопроницаемых полигетероариленов, перспективных для газоразделительных процессов. Первым и наиболее известным из них был PIM-1, синтезированный N.V. McKeown и P.M. Budd в 2004 г. [50]. С 2004 г. было синтезировано и исследовано множество полимеров с жестким изгибом основной цепи [20, 35, 42], как лестничных полимеров, так и полиимидов с теми же фрагментами структуры основной цепи. Подробные обзоры последних достижений в данной области и анализ причин их высокой проницаемости и селективности представлены в работах [5, 20, 34, 35, 42]. Основными особенностями этого класса полимеров является высокая селективность диффузии, что свидетельствует о высокой упорядоченности упаковки цепей [42]. Наибольшей проницаемостью по CO₂ и наилучшим соотношением проницаемость–селективность обла-

дают лестничные полимеры ряда PIM-Trip с триптиценовым жестким фрагментом в основной цепи [19]. Именно эти полимеры (рис. 1 и 2) образуют верхнюю границу 2019 г. на диаграммах Робсона [19], и для них наблюдаются наилучшие селективности диффузии (табл. 4). Данные для полимеров на диаграмме коэффициент диффузии – селективность диффузии [42, 43] для CO₂/CH₄ находятся в области верхней границы и даже выше нее, что по данным работы [42] означает высокую степень упорядоченности упаковки цепей. Такие полимеры [38, 42] причисляют к так называемым “органическим молекулярным ситам”. Высокоселективные свойства указанных полимеров сохраняются и для смесей газов [51], что позволяет считать эти полимеры перспективными для мембранного разделения смесей CO₂/CH₄ и CO₂/N₂ (табл. 4).

Главный недостаток таких полимеров – их невысокая механическая прочность и нестабильность характеристик во времени из-за быстрого физического старения [19], поэтому были синтезированы и исследованы ПИ с аналогичными

структурами в диамином фрагменте [52, 53]. Все эти ПИ имеют достаточно высокие $P(\text{CO}_2)$ (табл. 4). ПИ с жесткими плоскими дианггиридами (PMDA, NTDA) и дианггиридами с жестким изгибом цепи (TPDA, BCDA) [52] на диаграмме Робсона для CO_2/CH_4 располагаются вблизи верхней границы 2008 (табл. 4). Отметим, что ПИ с дианггидридом 6FDA [52, 53], несмотря на достаточно высокие $P(\text{CO}_2)$, далеки от верхней границы (CO_2/CH_4) 2008 г. [17], равно как и для пары газов CO_2/N_2 (табл. 4). Для ПИ с диаминами на основе оснований Трегера [54–58] наблюдается аналогичная картина: они также обладают высокой проницаемостью CO_2 , но недостаточно высокой селективностью для пар газов CO_2/CH_4 (табл. 4), за исключением ПИ с жестким плоским дианггидридом PMDA и со спиро-бис-флуореновым (SBF) дианггидридом с жестким изгибом цепи [54], а также со специфическими дианггиридами с высокой заторможенностью вращения [57, 58]. Как и ПИ с триптиценовыми диаминами, все эти ПИ находятся в удалении от верхней границы диаграммы CO_2/N_2 (табл. 4). Однако ПИ на основе SBF-дианггирида [59] располагаются на верхней границе Робсона 2008 г., а SBF лестничные PIM-полимеры SBF-PIM [60] – даже выше верхней границы на диаграммах CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 (табл. 4). Кроме того, SBF-PIM характеризуются высокой селективностью диффузии [42] (табл. 4), что приближает их по свойствам к другим органическим молекулярным ситам с высокой упорядоченностью упаковки цепей [42].



С начала 2000-х годов эти материалы активно изучаются различными группами [83], и на диаграммах Робсона 2008 г. [17] они выделены в отдельную группу перспективных полимеров.

Несмотря на то, что термохимическая перегруппировка может идти по нескольким направлениям [84, 85] в зависимости от условий ее проведения, на сегодняшний день очевидно, что в результате этой твердофазной термохимической реакции при 350–450°C, в матрице полимера происходит декарбонирование с образованием дополнительного неравновесного свободного объема, что сказывается на резком увеличении проницаемости материала [81, 83]. Как правило, на диаграммах Робсона большинство TR-полимеров находятся вблизи границы 2008 г. [83, 86,

В группу высокопроницаемых полимеров с недостаточной селективностью для пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 (табл. 4) попадают сополимеры PIM-1 с различными фрагментами в основной цепи [61–66], ПИ с кардовыми диаминами [67] и с диаминами фрагментами на основе пентиптицена [68], спиробисиндана [69], с дианггиридами на основе псевдооснований Трегера [70]. Новые перфторированные полимеры [71, 72] и высокопроницаемые метатезисные [73, 74] и аддитивные [75, 76] полиноборнены, несмотря на высокую проницаемость CO_2 , значительно уступают лестничным полигетероариленам по соотношению проницаемость–селективность (табл. 4). Тем не менее, в последние годы были синтезированы полимеры, сочетающие норборненовые фрагменты (ROMP) с лестничной структурой в боковой цепи [77], и лестничные так называемые. CANAL-полимеры [78–80]. Эти полимеры обладают высокой проницаемостью CO_2 , однако селективность для пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 (табл. 4) недостаточна для преодоления верхней границы Робсона 2008 г. Ближе всех к верхней границе подходят CF3-замещенные полимеры с лестничными боковыми цепями [77] с высокой селективностью диффузии и, следовательно, с высокой упорядоченностью упаковки цепей.

Термически преобразованные (TR) полимеры представляют собой класс полимеров, перспективных для газоразделения [81] и получающихся по внутримолекулярной термохимической перегруппировке гидроксилсодержащих ПИ в полибензоксазолы, описанной еще в 60-х гг. XX века [82].

87], а при варьировании условий термоперегруппировки выходят за ее пределы [83, 87] (табл. 4). Увеличение жесткости полимерной матрицы после термохимической реакции, как правило, приводит к ухудшению механической прочности TR-полимеров. Одним из вариантов повышения прочности и стабильности TR-полимеров является применение сополимеров с ПИ, содержащими карбоксильные группы и способные к шивке и к декарбонированию при температуре термохимического процесса [88]. Такие сшитые материалы на диаграмме Робсона CO_2/CH_4 располагаются выше верхней границы 2008 г. (табл. 4). Именно из сополимеров и сшитых сополимеров в настоящее время формируют полые волокна для газоразделительных процессов [89, 90]. При этом

на диаграммах Робсона CO_2/N_2 (табл. 4), как и для большинства жесткоцепных полигетероариленов, TR-полимеры далеки от верхней границы 2008 г.

Таким образом, среди жесткоцепных высокопроницаемых стеклообразных полимеров для разделения пары газов CO_2/CH_4 можно рекомендовать как многие лестничные и частично лестничные аморфные полимеры с жестким изгибом основной цепи, ПИ, содержащие соответствующие структурные фрагменты, так и TR-полимеры. Однако для разделения пары газов CO_2/N_2 подходят только так называемые органические молекулярные сита, лестничные, триптиценовые, или спиро-бисфлуореновые полимеры, а также ПИ на основе спиро-бис-флуоренового диангидрида.

ПОЛИМЕРЫ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С CO_2

В последние годы для разделения пары газов CO_2/N_2 особое внимание привлекают полимерные материалы, содержащие функциональные группы, способные специфически взаимодействовать с молекулами диоксида углерода. Так, одним из наиболее известных полимеров этого круга являются термопластичные сополимеры РЕВАХ – блок-сополимеры полиамидов ПА-6 или ПА-12 с полиэтиленоксидом или политетраметиленоксидом [2, 44–46, 91, 92] (табл. 1). Высокая проницаемость диоксида углерода определяется в этих блок-сополимерах высокой растворимостью CO_2 в гибких алифатических полиэфирных блоках вследствие специфических взаимодействий квадрупольной молекулы CO_2 с диполями полиэфирных звеньев [2, 91, 92]. Жесткие полиамидные блоки задают механическую прочность полимеров. Поскольку температура стеклования полиэфирных блоков в зависимости от длины блока меняется от -53 до -78°C [92], диполи в простых эфирных группах при комнатной температуре подвижны и способны к взаимодействию с квадрупольными CO_2 , а также с другими полярными молекулами [91]. Благодаря такому специфическому взаимодействию высокая растворимость CO_2 в полиэфирных блоках или сегментах обеспечивает и высокую проницаемость CO_2 в подобных полимерах. Неполярные молекулы (H_2 , N_2 , CH_4) не взаимодействуют с диполями эфирных групп, и проницаемость этих газов мало отличается от проницаемости в каучуках [2]. Длина полиэфирных блоков не может быть велика, поскольку линейные алифатические полиэфирные легко кристаллизуются, что приводит к снижению газопроницаемости [92]. В связи с этим усилия в данной области в последние годы сосредоточены в основном на создании сшитых алифа-

тических полиэфиров [2, 93, 94] и сетчатых сополимеров алифатических полиэфиров с другими каучуками, например с ПНБ и ПДМС [95, 96], а также сверхразветвленных [97], гребнеобразных [98], звездообразных структур [99] и сетчатых сополимеров с полиэтиленгликоль- и диэтиленгликольметакрилатами [100], в том числе и с трехзамещенными азотсодержащими группами [101, 102] (табл. 5). Интересно, что при увеличении давления для сшитых алифатических полиэфиров характерен рост как проницаемости, так и селективности [93], а добавление в качестве наполнителей краун-эфиров [94] способствует повышению проницаемости и сохранению селективности. Внедрение в сополимерную сетку азотсодержащих групп не вызывает значительного роста селективности, хотя авторы [91, 101, 102] и утверждают, что это должно приводить к усилению специфических взаимодействий, и даже к облегченному транспорту CO_2 в таких системах [91].

Определяющая роль подвижности диполей эфирных групп в достижении специфического взаимодействия с CO_2 косвенно доказывается результатами исследований стеклообразных полимеров с боковыми группами, также содержащими алифатические эфирные группы. При введении алифатических эфирных групп в жесткоцепные аддитивные ПНБ и ПТЦН [76, 103–106] (табл. 5), в целом также увеличивается растворимость CO_2 . Однако эффекты для жесткоцепных полимеров не столь однозначны, как для гибкоцепных. Например, последовательное замещение боковой группы $\text{Si}(\text{OEt})_3$ в АПНБ- $\text{Si}(\text{OEt})_3$ на $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3$ [76, 103] отражается в постепенном увеличении растворимости CO_2 и росте селективности CO_2/N_2 при снижении температуры стеклования от 338 до 307°C . Авторы объясняют такой эффект специфическими взаимодействиями эфирных групп с CO_2 , однако только гомополимер АПНБ- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3$ приближается к верхней границе на диаграмме Робсона CO_2/N_2 . При этом для алкоксисилилзамещенных ПТЦН [104] увеличение длины алкильного заместителя при связи $\text{Si}-\text{O}$ приводит только к уменьшению селективности полимера, несмотря на заметное снижение температуры стеклования. Тем не менее, наиболее простой АПТЦН- $\text{Si}(\text{OMe})_3$ оказывается на верхней границе диаграммы Робсона CO_2/N_2 . Введение же через промежуточный гибкий CH_2 -мостик группы OMe [105] или этоксигруппы [106] в боковую цепь аддитивного ПНБ, несмотря на высокую селективность CO_2/N_2 , вызывает снижение проницаемости даже по сравнению с АПНБ- Et [105, 106]. По-видимому, в таких полимерах диполи эфирных групп в отсутствие их высокой подвижности взаимодействуют друг с

Таблица 5. Перспективные полимеры со специфическим взаимодействием с CO₂ и их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂ (пояснения в тексте)

Полимер	$P(\text{CO}_2)$, Баррер	α^P			$D(\text{CO}_2) \times 10^8$, см ² /с	α^D CO ₂ /CH ₄	Лите- ратура
		CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂			
ПЭГ сшитый (3 атм)	380	—	53/50	10/12	—	—	93
ПЭГ сшитый (17 атм)	470	—	65/47	13/13	—	—	93
ПЭГ сшитый	600	—	50/43	—	—	—	94
ПЭГ/ППГ-ПДМС сшитый	300–600	14–17/32–41	50–60/43–55	—	—	—	95
ПЭГ/ППГ-ПДМС–Ад сшитый	340–510	16–17/34–39	51–52/45–52	—	—	—	96
ПОЭМ сверхразветвленный	100	—	42/78	—	—	—	97
Поли(ВЭЭМ)–стат. гребне- образный	230–530	—	44–51/45–60	—	—	—	98
ПЭГ звездообразный	500–800	—	40–50/39–56	—	—	—	99
Сополимер ПЭГМА/ММА/БПМА	111	—	50/77	—	—	—	100
Сополимер ПЭГМА/ДЭАЭМА-ММА	308	—	38/54	—	—	—	101
ПЭГ сверхразветвленный (Jeffamine)	160	—	55/68	—	—	—	102
APNBSi(OC ₂ H ₄ OMe) ₃	755	—	37/40	—	350	—	103
PTCNSi(OMe) ₃	2000	15/20	36/28	5.1/22	—	—	104
PTCNSi(OEt) ₃	1000	6.5/26	22/36	3.4/17	—	—	104
APNBCH ₂ OMe	180	15/50	30/65	2.3/9.7	18	2.3/18	105
APNBEO	119	17/58	31/75	1.8/8.4	9.1	3/25	106

Примечание. ПЭГ – полиэтиленгликоль; ППГ – полипропиленгликоль; Ад – адмантан; ПОЭМ – поли(оксиэтилен метакрилат); поли(ВЭЭМ)–стат. – поли(винилоксиэтоксипропил метакрилат) статистический; ПЭГМА – поли(этиленгликоль метил эфир метакрилат); ММА – метилметакрилат; БПМА – 4-бензоилфенил метакрилат; ДЭАЭМА – 2-(диэтиламино) этил метакрилат; APNB-Si(OC₂H₄OMe)₃ – аддитивный полинонборнен с Si(OC₂H₄OMe)₃ заместителем; PTCN-Si(OMe)₃ – политрициклононен с Si(OMe)₃ заместителем; PTCN-Si(OEt)₃ – политрициклононен с Si(OEt)₃ заместителем; APNBCH₂OMe – аддитивный полинонборнен с CH₂OMe заместителем; APNBEO – аддитивный полинонборнен с эпокси группой в боковой цепи.

другом, что не способствует специфическому взаимодействию с CO₂.

Более ярко выражено специфическое взаимодействие CO₂ с мембранами, функционирующими по механизму активного транспорта [107]. Эти материалы активно исследуются в последние годы для разделения смесей газов CO₂/N₂ и CO₂/H₂. Принцип активного (облегченного) транспорта состоит в том, что для CO₂ повышается вклад растворимости за счет специфического взаимодействия с материалом мембраны.

Суммарный коэффициент проницаемости P при низких давлениях определяется как сумма вкладов за счет пассивного и активного транспорта:

$$P = P_D + P_C = k_D D_D + D_C k_C, \quad (6)$$

где P_D – коэффициент проницаемости для процесса пассивного транспорта, k_D – коэффициент растворимости для “популяции” Генри молекул сорбата в полимерной матрице, D_D – соответствующий этой “популяции” коэффициент диффузии пассивного транспорта в матрице, P_C – коэффициент проницаемости для процесса облегченного транспорта, D_C – эффективный коэффициент диффузии для “популяции” специфически взаимодействующих молекул сорбата, k_C – коэффициент растворимости для “популяции” специфически взаимодействующих молекул сорбата. Для неспецифически взаимодействующих газов, таких как N₂, H₂, величина P определяется только первым слагаемым в уравнении (6), тогда как для CO₂ специфическое взаимодействие может значительно увеличивать коэффициент проницаемости и, следовательно, существенно повышать

селективность разделения смесей газов, содержащих CO_2 .

Например, такими взаимодействующими с группами CO_2 являются группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{R}$, $-\text{N}-\text{R}_2$ по аналогии с традиционными процессами аминной очистки [5] и мембранными контакторами [9–12]. В присутствии воды в мембране азотсодержащие группы протонируются, а CO_2 переходит в карбонат- или гидрокарбонат-ион [108], как и в случае аминной очистки. Величина k_C в данном случае определяется концентрацией азотсодержащих групп и константой равновесия реакции взаимодействия диоксида углерода с азотсодержащими группами [5, 108]. Представленные в обзорах [5, 108] величины проницаемости и селективности таких мембран достигают очень высоких значений. Например, мембраны из поливиниламина при высокой влажности и pH [109] достигают селективности разделения CO_2/N_2 до 800 при высокой производительности (табл. 6), а жидкие мембраны из поли(амидоамин)-дендримера (ПАМАМ) достигают селективности CO_2/N_2 19000 [110]. Мембраны из ПВХ и поли-N-изопропиламина [111] демонстрируют селективность для $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 300$, а для $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 650$. Более поздние работы [112, 113] не подтверждают столь высоких значений, однако также демонстрируют высокую проницаемость и селективность (табл. 6). Введение в ПДМС шшивок, содержащих иминные и амидоксимные группы, также приводит к высоким [114] сочетаниям проницаемости и селективности для CO_2/N_2 . Высокоselectивными оказываются мембраны из сополимеров поливиниламина и поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) [115] (табл. 6). Весьма эффективными для CO_2/H_2 показали себя мембраны из ПДАДМАХ, допированные четвертичными аммониевыми основаниями [116, 117] (табл. 6). Существенным недостатком таких мембран является наличие воды в мембране, что требует увлажнения газовых потоков и ограничивает их применение температурами, близкими к комнатной, поэтому их использование в настоящий момент лимитируется экспериментальными установками и рекомендовано для топливных элементов.

В качестве переносчиков CO_2 также рассматриваются ионные жидкости (ИЖ) благодаря высокой растворимости в них CO_2 [118, 119] и полимерные ионные жидкости (ПИЖ) с азотсодержащими катионами или четвертичными аммониевыми основаниями с различными противоанионами [108, 119]. В первом случае, как правило, применяют пористые полимерные мембраны, импрегнированные ионными жидкостями (Supported ionic liquid membranes SILM) [108, 118, 119], или импрегнированные ИЖ поликислоты, например Nafion [108, 118–121] или Nexar [122], а также сетчатые полимеры, наполненные ионными жидкостями

[123, 124]. Селективность пары газов CO_2/N_2 в таких мембранах может достигать 60 и в некоторых случаях превышать 100 [124]. И проницаемость, и селективность таких мембран также существенно зависят от влажности.

Количественно параметры пассивного и облегченного транспорта можно рассчитать на основе различных моделей [107, 125], в том числе оценить экспериментально с помощью выделения вклада пассивного транспорта для невзаимодействующих газов [120, 126] при малых давлениях. Однако, как правило, эти эксперименты и расчеты не проводятся, и исследователи ограничиваются параметрами проницаемости мембран или мембранных материалов и селективностей пар газов, содержащих CO_2 .

Главным недостатком рассматриваемых мембран является наличие жидкой фазы, хоть и с высокой вязкостью и низким давлением паров. Такие мембраны могут длительно работать при перепадах давления не более 1 атм, что существенно ограничивает область их применения.

Для преодоления этого недостатка фрагменты ионных жидкостей ковалентно включаются в полимерную цепь, формируя полимерные ионные жидкости [108, 119]. Как правило, катионные фрагменты ИЖ включаются как в боковые группы полимера [127–134], так и в основную цепь, сформированную пирролидиниевыми [127, 128, 135, 136], триазольными [133], бензимидазольными [134, 137] или имидазольными [138] группами. Используют также и шшивку полиимидов катионогенными группами [139, 140]. В табл. 6 представлены данные для различных ПИЖ. В остальных случаях измерения проводились для ПИЖ, наполненных ИЖ, и величины $P(\text{CO}_2)$ были много меньше 100. По сравнению с полимерами из табл. 5 особенно высокими значениями селективностями ПИЖ не отличаются.

Не менее интересны и попытки использования катионselectивных мембран, например, перфторированных сульфокислот Aquivion [139, 140] для разделения смесей, содержащих CO_2 . Несмотря на невысокие факторы разделения, то, что эти мембраны являются промышленными, дает некое преимущество перед другими вариантами. Перфторированные анионы в таких полимерах, как Nafion или Aquivion, мало отличаются от анионов ИЖ по своей рК. В связи с этим применение влажных перфторированных полисульфокислот [141], в том числе и наполненных ИЖ [120–122] для задач выделения CO_2 из смесей при температурах, близких к комнатным, малых перепадах давления и небольших потоках весьма перспективно. Наконец, полиионные комплексы [142], несмотря на более скромные значения проницаемости (табл. 6), чем в остальных случаях, оказываются привлекательными для разделения таких

Таблица 6. Перспективные полимерные мембраны, содержащие ионогенные группы и их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂ (пояснения в тексте)

Мембрана	P(CO ₂), Баррер	α^P			D(CO ₂) × × 10 ⁸ , см ² /с	α^D CO ₂ /CH ₄	Литература
		CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂			
ПВАм, рН 12	3200*	–	800	–	–	–	109
ПВАм (102°C)	1780	–	75/29	52/21	–	–	112
ПМВАм (102°C)	6800	–	350/19	162/33	–	–	112
ПВАм-пиперазин	1100	–	290/35	–	–	–	113
АО–ПДМСПНБ	6800	–	19/19	–	–	–	114
Сополимер ПДАДМААц/ПВАм	1840*	–	160	–	–	–	115
ПДАДМАХ+NR ₄ ⁺	110*	–	–	103	–	–	116
ПДАДМАФ+NR ₄ ⁺	140*	–	–	108	–	–	117
[C ₂ PEG-Im-PI][Br]	480	37/34	27/46	–	16	4.8/19	129
[C ₈ PEG-Im-PI][Br]	108	48/61	35/78	–	5.1	4.1/34	129
P[VBMPI][Tf ₂ N]	1330*	–	17	–	–	–	131
P[VBHEDMA][Tf ₂ N]	110*	–	42	–	–	–	131
NPTAm-3	435	–	12/48	–	–	–	133
NPTAm-1	265	–	18/57	–	–	–	133
PI-2-TFSI	90	38/65	22/83	–	37	2.7/12	134
LP(1:2)	170	–	36/66	–	52	–	138
[DBX-PI][Br]	469	34/35	23/47	–	16	4.7/19	139
[BIX-PI][Br]	200	33/48	18/63	–	8.6	5.9/26	139
[xPI-PDMS-0.10][Br]	799	36/28	16/39	–	–	–	140
[xPI-PDMS-0.15][Br]	377	36/38	18/50	–	–	–	140
Aquivion	400	30/37	–	–	–	–	141
PBE/PEDOT-PSS10%	68	–	77/91	–	–	–	142
PBE/PEDOT 5%	52	–	51/100	–	–	–	142

* GPU

Примечание. ПВАм – поливиниламин; ПМВАм – поли-N-метилвиниламин; АО–ПДМСПНБ – сетчатый сополимер полидиметилсилоксана и метатезисного полиноборнена, содержащий амидоксимные группы; ПДАДМААц – поли(диаллилдиметиламмоний ацетат); ПДАДМАФ – поли(диаллилдиметиламмоний фторид); NR₄⁺ – четвертичные аммониевые основания; [C₂PEG-Im-PI][Br] и [C₈PEG-Im-PI][Br] – бромированные полиимиды, функционализированные ПЭГ-имидазолом, с различными длинами цепи этиленгликоля (C₂, C₈); P[VBMPI][Tf₂N] – поли(винилбензилметилпирролидон)-*bis*-(трифторметилсульфонил)имид; P[VBHEDMA][Tf₂N] – поли(винилбензил(2-гидроксиэтил)диметиламмоний)-*bis*-(трифторметилсульфонил)имид; NPTAm-3 и NPTAm-1 – мембраны из поли(1,2,3-триазолов) и новолака; PI-2-TFSI – полиимид, модифицированный *bis*-(трифторметансульфонил)имидом; LP(1:2) – композитная мембрана с соотношением полимерная ионная жидкость (низкомолекулярная) : сшивающий агент (полиоксиэтилен *bis*-(глицидиловый эфир)) 1 : 2; [DBX-PI][Br] – полиимид 6FDA-pTMPD, сшитый 1,4-диазобицикло[2.2.2]октаном; [BIX-PI][Br] – полиимид 6FDA-pTMPD, сшитый 1,4-ди(1H-имидазол-1-ил)бутан(*bis*-имидазолом); [xPI-PDMS-0.10][Br] и [xPI-PDMS-0.15][Br] – бромированные сополимеры 6FDA-pTMPD и полидиметилсилоксана, сшитые N,N'-диметилпиперазином; PBE/PEDOT-PSS10% – комплекс поли(2-[3-(2H-бензотриазол-2-ил)-4-гидроксифенил]этилметакрилат)-поли(оксиэтиленметакрилат) + поли(3,4-этилендиокситиофен)полистиролсульфонат; PBE/PEDOT 5% – комплекс поли(2-[3-(2H-бензотриазол-2-ил)-4-гидроксифенил]этилметакрилат)-поли(оксиэтиленметакрилат) + поли(3,4-этилендиокситиофен).

Таблица 7. Перспективные высокотемпературные полимеры и мембраны, их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, H₂/CO₂ (пояснения в тексте)

Полимер	T, °C	P, Баррер		α^P			$D(\text{CO}_2) \times 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$	α^D CO ₂ /CH ₄	Литература
		CO ₂	H ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂			
ПБИ	150	0.4	4	—	—	10/21	—	—	48
	200	0.5	10	—	—	20/14	—	—	48
ПБИ (H ₃ PO ₄ , 0.82%)	150	0.2	2	—	—	90/29	—	—	144
ПБИ (H ₃ PO ₄ , 0.25%)	150	0.2	8	—	—	40/16	—	—	144
ТФХ-ПБИ-6Н	150	0.93	21	—	—	23/10	—	—	145
	200	1.7	39	—	—	23/7.9	—	—	145
ТВВ-ПБИ (0.1%)	150	1.16	20.8	—	—	18/10	—	—	146
ТВВ-ПБИ (2%)	150	0.40	9.6	—	—	24/14	—	—	146
ПБИ	35	0.16	0.6	89/716	33/740	3.8/48	0.003	2.8/1600	147
ПБИ- <i>t</i> -Bu	35	1.91	10.7	38/280	32/314	5.6/14	0.65	38/99	147
ПБИ-НФА	35	2.91	12.2	42/238	22/271	4.2/13	1.1	27/76	147

Примечание. ПБИ – полибензимидазол; ПБИ (H₃PO₄, 0.82%) и ПБИ (H₃PO₄, 0.25%) – полибензимидазолы, допированные фосфорной кислотой, с разным содержанием допанта; ТФХ-ПБИ-6Н – ПБИ, сшитый терефталойл хлоридом; ТВВ-ПБИ (0.1%) и ТВВ-ПБИ (2%) – полибензимидазолы, сшитые 1,3,5-*трис*-(бромометил)бензолом, с разной концентрацией сшивающего агента; *t*-Bu – 5-*трет*-бутил изофталевая кислота; НФА – 4,4'-(гексафторизопропилиден)-*бис*-(бензойная кислота).

смесей именно в комбинации свойств, сочетающих заряженные и CO₂-селективные фрагменты, т.е. сочетающие свойства ИЖ и полиионных мембран. Возможно, в этом направлении в ближайшие годы появятся новые интересные результаты.

Таким образом, для разделения смесей CO₂/N₂ и CO₂/H₂ наилучшими характеристиками обладают полимеры с азотсодержащими протонирующимися группами или четвертичными аммониевыми основаниями (табл. 6). Однако необходимость увлажнения этих мембран и работа во влажной атмосфере при низких температурах и давлениях резко ограничивает область их применения. Полимерные ионные жидкости и сетчатые (табл. 6) и блочные полимеры на основе алифатических полиэфиров (табл. 5) сравнимы по эффективности разделения смеси CO₂/N₂, однако ПИЖ значительно опережают высокоэластические полиэферы при разделении смеси CO₂/CH₄ (табл. 6). Развитие мембран из полиионных комплексов, в свою очередь может значительно обогатить ассортимент полимеров для разделения смесей газов, содержащих CO₂.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ CO₂ ИЗ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Выделение диоксида углерода из высокотемпературных газовых потоков при производстве водорода является одной из важнейших задач

развивающейся водородной энергетики. Чтобы применять для этой цели полимерные мембраны, необходимо охлаждать газовый поток до температур, при которых указанные полимеры устойчиво функционируют. Следовательно, использование термостойких полимеров в данном случае оправдано. Так, для выделения водорода из водородсодержащих смесей газов, содержащих CO₂, в диффузионном режиме при высоких температурах могут применяться такие полимеры, как полибензимидазол (ПБИ) – один из наиболее термостабильных полимеров [48, 143, 144], и его модификации [145, 146]. Тогда селективность разделения H₂/CO₂ должна быть много больше единицы, и водород в результате мембранного разделения должен концентрироваться в пермеате, поэтому проницаемость водорода должна быть существенно. При комнатной температуре такие полимеры являются барьерными [48, 143, 147], $P(\text{H}_2)$ составляет от 0.09 [48, 143] до 0.6 Баррер [147]. Однако при повышении температуры коэффициент проницаемости водорода для ПБИ быстро возрастает, достигая вполне приемлемых значений (до 20 Баррер для чистого H₂ и до 14 Баррер для смеси H₂/CO₂) при 250°C [48]. При этом селективность H₂/CO₂ достигает максимума 20 при 200°C (табл. 7), а селективность CO₂/CH₄ при 250°C составляет 33 [48]. Учитывая хорошую термостойкость ПБИ, есть возможность использования ПБИ мембран для выделения водорода из смесей газов, в том числе и содержащих CO₂, при высоких температурах, что соответствует требо-

ваниям современного состояния водородной энергетики.

Дальнейшее улучшение разделительных характеристик ПБИ-мембран проведено в работе [144] путем насыщения ПБИ фосфорной кислотой за счет образования водородных связей с NH-группами ПБИ. При этом наблюдали повышение селективности выше 100 при 150°C (для смеси H₂/CO₂ состава 50 : 50) при незначительном уменьшении потока водорода.

Перспективны для таких процессов и сшитые термостойкие ПБИ [145, 146], в которых проницаемость водорода существенно выше (табл. 7). Подобные работы проводятся и для других ПБИ [147], причем при низких температурах эти материалы оказываются перспективнее ПБИ, однако при повышенных температурах на данный момент не имеется надежных данных. По-видимому, в этой области имеются серьезные перспективы для развития.

Таким образом, для мембранного разделения смесей газов, содержащих CO₂, в последние годы синтезировано и исследовано множество перспективных полимерных материалов. При разделении природного газа и биогаза (CO₂/CH₄) новые полимерные материалы, такие как жесткоцепные лестничные полигетероарилены с высокой проницаемостью и селективностью, несмотря на их уникальные свойства, пока не способны конкурировать с традиционными полимерами из-за высокой стоимости и нестабильности свойств во времени. Однако эти же материалы демонстрируют и высокую разделительную способность для смеси CO₂/N₂ (дымовые газы), поэтому дальнейшие разработки в данной области чрезвычайно перспективны. Для пар газов CO₂/N₂ и CO₂/H₂ перспективен и ряд материалов со специфическим взаимодействием с CO₂ на основе полимеров с азотсодержащими группами и полимерных ионных жидкостей. В связи с этим дальнейшие исследования также перспективны, особенно для полиионных комплексов, данных для которых пока крайне мало. Наконец, очень важным направлением является поиск новых термостойких полимеров для высокотемпературного выделения CO₂ из водородсодержащих смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bredesen R., Kumakiri I., Peters T.* // Membrane Operations / Ed. by E. Drioli, L. Giorno. Weinheim: Wiley, 2009. Ch. 9. P. 195.
2. *Han S.H., Lee Y.M.* // Membrane Engineering for the Treatment of Gases / Ed. by E. Drioli, G. Barbieri. Cambridge: RSC Publishing, 2011. V. 1. Ch. 4. P. 84.
3. *Du N., Park H.B., Dal-Cin M.M., Guiver M.D.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7306.
4. *Rezakazemi M., Ebadi Amooghini A., Montazer-Rahmati M.M., Ismail A.F., Matsuura T.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 817.
5. *Wang S., Li X., Wu H., Tian Z., Xin Q., He G., Peng D., Chen S., Yin Y., Jiang Z., Guiver M.D.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1863.
6. *Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononovich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 12. P. 1337.
7. *Xu Y., Lin L., Xiao M., Wang S., Smith A.T., Sun L., Meng Y.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 80. P. 163.
8. *Hepburn C., Adlen E., Beddington J., Carter E.A., Fuss S., Mac Dowell N., Minx J.C., Smith P., Williams C.K.* // Nature. 2019. V. 575. P. 87.
9. *Bazhenov S.D., Lyubimova E.S.* // Petroleum Chem. 2016. V. 56. P. 889.
10. *Kostyanaya M.I., Novitskii E.G., Bazhenov S.D.* // Key Eng. Mater. 2020. V. 869. P. 321.
11. *Trusov A., Legkov S., van den Broeke L.J.P., Goetheer E., Khotimsky V., Volkov A.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 383. P. 241.
12. *Елисеев А.А., Петухов Д.И., Поярков А.А., Елисеев А.А., Комкова М.А., Подголин С.К., Лукашин А.В.* Пат. 2672452С1 Россия. 2018.
13. *Baker R.W., Low B.T.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 20. P. 6999.
14. *Matteucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pinnau I.* Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. Ch. 1. P. 1.
15. *Ismail A.F., Khulbe K.C., Matsuura T.* // Gas Separation Membranes. Polymeric and Inorganic. Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer Int. Publ. Switzerland, 2015.
16. *Robeson L.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
17. *Robeson L.* // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. № 1–2. P. 390.
18. *Swaidan R., Ghanem B., Pinnau I.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 947.
19. *Comesana-Gandara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B.* // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 2733.
20. *Lee W.H., Seong J.G., Hu X., Lee Y.M.* // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. P. 2450.
21. *Тепляков В.В.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 22. № 6. С. 693.
22. База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ, 1998.

23. Wind J.D., Paul D.R., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 2004. V. 228. P. 227.
24. Rasi S. Academic dissertation "Biogas Composition and Upgrading to Biomethane". Jyväskylä: University of Jyväskylä. 2009.
25. Robb W.L. // Ann. NY Acad. Sci. 1968. V. 146. P. 119.
26. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 273.
27. Lin W.H., Chung T.-S. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. P. 183.
28. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Plate N.A. // J. Membr. Sci. 1997. V. 126. P. 123.
29. Merkel T.C., Pinnau I., Prabhakar R., Freeman B.D. // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. Ch. 9. P. 251.
30. Yampolskii Yu., Belov N., Alentiev A. // J. Membr. Sci. 2020. V. 598. P. 117779.
31. Yampolskii Yu.P., Belov N.A., Alentiev A.Yu. // Russ. Chem. Revs. 2019. V. 88. № 4. P. 387.
32. Belov N.A., Blinov I.A., Suvorov A.V., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Alentiev A.Yu., Kambur M.P., Kostina Yu.V., Levin I.S., Shapagin A.V., Yampolskii Yu.P. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 2. P. 114.
33. Robeson L.M., Dose M.E., Freeman B.D., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 2017. V. 525. P. 18.
34. Kim S., Lee Y.M. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 43 P. 1.
35. Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chem. Revs. 2018. V. 118. № 12. P. 5871.
36. Bernardo P., Bazzarelli F., Tasselli F., Clarizia G., Mason C.R., Maynard-Atem L., Budd P.M., Lanč M., Pilnáček K., Vopička O., Friess K., Fritsch D., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V., Jansen J.C. // Polymer. 2017. V. 113. P. 283.
37. Ghanem B.S., Swaidan R., Ma X., Litwiller E., Pinnau I. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 39. P. 6696.
38. Carta M., Malpass-Evans R., Croad M., Rogan Y., Jansen J.C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N.B. // Science. 2013. V. 339. P. 303.
39. Bezzu C.G., Carta M., Tonkins A., Jansen J.C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N.B. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 5930.
40. Kim S., Jo H.J., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2013. V. 441. P. 1.
41. Han S.H., Lee J.E., Lee K.-J., Park H.B., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2010. V. 357. P. 143.
42. Alentiev A.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 238.
43. Alentiev A., Yampolskii Yu. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 26. P. 8864.
44. Azizia N., Mohammadia T., Behbahani R.M. // Chem. Eng. Res. Des. 2017. V. 117. P. 177.
45. Rabiee H., Soltanieh M., Mousavi S.A., Ghadimi A. // J. Membr. Sci. 2014. V. 469. P. 43.
46. Tocci E., Gugliuzza A., De Lorenzo L., Macchione M., De Luca G., Drioli E. // J. Membr. Sci. 2008. V. 323. P. 316.
47. Merkel T.C., Zhou M., Baker R.W. // J. Membr. Sci. 2012. V. 389. P. 441.
48. Pesiri D.R., Jorgensen B., Dye R.C. // J. Membr. Sci. 2003. V. 218. P. 11.
49. Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2018. V. 547. P. 99.
50. Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E. // Chem. Commun. 2004. № 2. P. 230.
51. Stanovsky P., Karaszova M., Petrusova Z., Monteleone M., Jansen J.C., Comesaña-Gándara B., McKeown N.B., Izak P. // J. Membr. Sci. 2021. V. 618. P. 118694.
52. Ghanem B.S., Alghunaimi F., Wang Y., Genduso G., Pinnau I. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 9. P. 11874.
53. Alghunaimi F., Ghanem B., Alaslai N., Swaidan R., Litwiller E., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 2015. V. 490. P. 321.
54. Lee M., Bezzu C.G., Mariolino C., Bernardo P., Clarizia G., Jansen J.C., McKeown N.B. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 11. P. 4147.
55. Seong J.G., Zhuang Y., Kim S., Do Y.S., Lee W.H., Guiver M.D., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2015. V. 480. P. 104.
56. Zhuang Y., Seong J.G., Do Y.S., Lee W.H., Lee M.J., Guiver M.D., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2016. V. 504. P. 55.
57. Hu X., Lee W.H., Bae J.Y., Zhao J., Kim J.S., Wang Z., Yan J., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2020. V. 615. 118533.
58. Hu X., Lee W.H., Zhao J., Bae J.Y., Kim J.S., Wang Z., Yan J., Zhuang Y., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2020. V. 610. 118255.
59. Ma X., Ghanem B., Salines O., Litwiller E., Pinnau I. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 231.
60. Bezzu C.G., Carta M., Ferrari M.-C., Jansen J.C., Monteleone M., Esposito E., Fuoco A., Hart K., Liyana-Arachchi T.P., Colina C.M., McKeown N.B. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 10507.
61. Hossain I., Husna A., Kim D., Kim T.-H. // Membr. J. 2020. V. 30. № 6. P. 420.
62. Hossain I., Al Munsur A.Z., Kim T.-H. // Membranes. 2019. V. 9. P. 113.
63. Han X., Zhang J., Yue C., Pang J., Zhang H., Jiang Z. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 91. P. 102.
64. Shrimant B., Kharul U.K., Wadgaonkar P.P. // React. Funct. Polym. 2018. V. 133. P. 153.
65. Yuan K., Liu C., Zhang S., Jiang L., Liu C., Yu G., Wang J., Jian X. // J. Membr. Sci. 2017. V. 541. P. 403.
66. Hossain I., Nam S.Y., Rizzuto C., Barbieri G., Tocci E., Kim T.-H. // J. Membr. Sci. 2019. V. 574. P. 270.
67. Bermejo L.A., Alvarez C., Maya E.M., García C., de la Campa J.G., Lozano A.E. // eXPRESS Polym. Lett. 2018 V. 12. № 5. P. 479.
68. Shamsabadi A.A., Seidi F., Nozari M., Soroush M. // ChemSusChem. 2018. V. 11. № 2. P. 472.
69. Shrestha B.B., Wakimoto K., Wang Z., Isfahani A.P., Suma T., Ghalei B., Sivaniyah E. // RSC Advances. 2018. V. 8. № 12. P. 6326.
70. Ma X., Abdulhamid M.A., Pinnau I. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 5850.

71. *Belov N., Nizhegorodova Yu., Zharov A., Konovalova I., Shantarovich V., Yampolskii Yu.* // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 495. P. 431.
72. *Belov N., Nikiforov R., Polunin E., Pogodina Yu., Zavarzin I., Shantarovich V., Yampolskii Yu.* // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 565. P. 112.
73. *Belov N.A., Gringo'lts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 5. P. 560.
74. *Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Yu., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.U., Yampolskii Yu.P.* // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 340.
75. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakhtin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 8055.
76. *Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence III J.A., Mahurin S.M., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 4. P. 1589.
77. *He Y., Benedetti F.M., Lin S., Liu C., Zhao Y., Ye H.Z., Van Voorhis T., De Angelis M.G., Swager T.M., Smith Z.P.* // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. 1807871.
78. *Abdulhamid M.A., Lai H.W.H., Wang Y., Jin Z., Teo Y.C., Ma X., Pinnau I., Xia Y.* // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 1767.
79. *Lai H.W.H., Benedetti F.M., Jin Z., Teo Y.C., Wu A.X., De Angelis M.G., Smith Z.P., Xia N.* // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 16. P. 6294.
80. *Ma X., Lai H.W.H., Wang Y., Alhazmi A., Xia Y., Pinnau I.* // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. P. 680.
81. *Park H.B., Jung C.H., Lee Y.M., Hill A.J., Pas S.J., Mudie S.T., Van Wagner E., Freeman B.D., Cookson D.J.* // *Science.* 2007. Vol. 318. № 5848. P. 254.
82. *Кардаш И.Е., Праведников А.Н.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1967. Т. 9. № 12. С. 873.
83. *Kim S., Lee Y.M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 43. P. 1.
84. *Kostina J., Rusakova O., Bondarenko G., Alentiev A., Meleshko T., Kukarkina N., Yakimanskii A., Yampolskii Yu.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 31. P. 10476.
85. *Kostina J., Bondarenko G., Gringolts M., Rodionov A., Rusakova O., Alentiev A., Bogdanova Y., Gerasimov V.* // *Polym. Int.* 2013. V. 62. № 11. P. 1566.
86. *Smith Z.P., Hernandez G., Gleason K.L., Anand A., Doherty C.M., Konstas K., Alvarez C., Hill A.J., Lozano A.E., Paul D.R., Freeman B.D.* // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 493. P. 766.
87. *Luo S., Liu J., Lin H., Kazanowska B.A., Hunckler M.D., Roeder R.K., Guo R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 17050.
88. *Calle M., Jo H.J., Doherty C.M., Hill A.J., Lee Y.M.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 2603.
89. *Woo K.T., Dong G., Lee J., Kim L.S., Do Y.S., Lee W.H., Lee H.S., Lee Y.M.* // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 510. P. 472.
90. *Lee J.H., Lee J., Jo H.J., Seong J.G., Kim J.S., Lee W.H., Moon J., Lee D., Oh W.J., Yeo J., Lee Y.M.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 539. P. 412.
91. *Nguyen Q.T., Sublet J., Langevin D., Chappey C., Marais S., Valletton J.-M., Poncin-Epaillard F.* // *Membrane Gas Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, B. Freeman. Weinheim: Wiley, 2010. Ch. 13. P. 255.*
92. *Car A., Yave W., Peinemann K.-V., Stropnik C.* // *Membrane Gas Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, B. Freeman. Weinheim: Wiley, 2010. Ch. 12. P. 227.*
93. *Kline G.K., Weidman J.R., Zhang Q., Guo R.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 544. P. 25.
94. *Huang L., Liu J., Lin H.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 610. 118253.
95. *Hossain I., Kim D., Al Munsur A.Z., Roh J.M., Park H.B., Kim T.-H.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 24. P. 27286.
96. *Kim D., Hossain I., Kim Y., Choi O., Kim T.-H.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 8. P. 1674.
97. *Taniguchi I., Kinugasa K., Egashira S., Higa M.* // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 502. P. 124.
98. *Sakaguchi T., Yamazaki S., Hashimoto T.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 13879.
99. *Zhao H., Ding X., Yang P., Li L., Li X., Zhang Y.* // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 489. P. 258.
100. *Park C.-Y., Chang B.-J., Kim J.-H., Lee Y. M.* // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 587. 117167.
101. *Dong L., Wang Y., Chen M., Shi D., Li X., Zhang C., Wang H.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 59946.
102. *Deng J., Dai Z., Yan J., Sandru M., Sandru E., Spontk R.J., Deng L.* // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 570–571. P. 455.
103. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. 117532.
104. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 19393.
105. *Alentiev D.A., Zarezin D.P., Rudakova M.A., Nikiforov R.Yu., Belov N.A., Bermeshev M.V.* // *Polymer Science.* 2021. V. 63. № 1. P. 68.
106. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Ren X.-K., Bermeshev M.V.* // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 149. P. 104513.
107. *Noble R.D., Koval C.A.* // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation/Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman Chichester: Wiley, 2006. Ch. 17. P. 411.*
108. *Jue M.L., Lively R.P.* // *React. Funct. Polymers.* 2015. V. 86. P. 88.
109. *Kim T.-J., Vrålstad H., Sandru M., Hägg M.-B.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 428. P. 218.
110. *Kovvali A.S., Chen H., Sirkar K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 7594.
111. *Zhao Y., Ho W.S.W.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 8774.
112. *Tong Z., Ho W.S.W.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 543. P. 202.
113. *Chen Y., Ho W.S.W.* // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 514. P. 376.

114. Hong T., Chatterjee S., Mahurin S.M., Fan F., Tian Z., Jiang D., Long B.K., Mays J.W., Sokolov A.P., Saito T. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 530. P. 213.
115. Li P., Wang Z., Liu Y., Zhao S., Wang J., Wang S. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 476. P. 243.
116. Chen K.K., Salim W., Han Y., Gasda M., Ho W.S.W. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 612. 118484.
117. Vakharia V., Salim W., Gasda M., Ho W.S.W. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 533. P. 220.
118. Martínez-Palou R., Likhanova N.V., Olivares-Xometl O. // *Membrane Technologies.* 2014. V. 3. P. 178.
119. Dai Z., Noble R.D., Gin D.L., Zhang X., Deng L. // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 497. P. 1.
120. Erdni-Goryaev E.M., Alentiev A.Y., Bondarenko G.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Y. // *Petroleum Chem.* 2015. V. 53. P. 693
121. Dai Z., Ansaloni L., Ryan J.J., Spontak R.J., Deng L. // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 1391.
122. Dai Z., Ansaloni L., Ryan J.J., Spontak R.J., Deng L. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 588. 117193.
123. Erdni-Goryaev E.M., Alent'ev A.Yu., Belov N.A., Ponkratov D.O., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vygodskii Ya.S. // *Petroleum Chem.* 2012. V. 52. P. 494.
124. Dai Z., Ansaloni L., Gin D.L., Noble R.D., Deng L. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 523. P. 551.
125. Kang Y.S., Kim J.H., Won J., Kim H.S. // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006.
126. Алентьев А.Ю. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 12. С. 60.
127. Tomé L.C., Isik M., Freire C.S.R., Mecerreyes D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 483. P. 155.
128. Tomé L.C., Gouveia A.S.L., Freire C.S.R., Mecerreyes D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 486. P. 40.
129. Kammakam I., Nam S., Kim T.-H. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 31083.
130. Zhang C., Zhang W., Gao H., Bai Y., Sun Y., Chen Y. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 528. P. 72.
131. Nikolaeva D., Azcune I., Sheridan E., Sandru M., Genua A., Tanczyk M., Jaschik M., Warmuzinski K., Jansen J.C., Vankelecom I.F.J. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 19808.
132. Nikolaeva D., Azcune I., Tanczyk M., Warmuzinski K., Jaschik M., Sandru M., Dahl P.I., Genua A., Loïs S., Sheridan E., Fuoco A., Vankelecom I.F.J. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 564. P. 552.
133. Ye L., Wan L., Tang J., Li Y., Huang F. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 8552.
134. Xu X., Wang J., Dong J., Li H.-B., Zhang Q., Zhao X. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 602. 117967.
135. Teodoro R.M., Tomé L.C., Mantione D., Mecerreyes D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 552. P. 341.
136. Tomé L.C., Guerreiro D.C., Teodoro R.M., Alves V.D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 549. P. 267.
137. Shaligram S.V., Wadgaonkar P.P., Khrul U.K. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 493. P. 403.
138. Yin J., Zhang C., Yu Y., Hao T., Wang H., Ding X., Meng J. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 523. 117405.
139. Kammakam I., Nam S., Kim T.-H. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 69907.
140. You H., Hossain I., Kim T.-H. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 1328.
141. Olivieri L., Aboukeila H., Baschetti M.G., Pizzi D., Merlo L., Sarti G.C. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 542. P. 367.
142. Lee J.H., Jung J.P., Jang E., Lee K.B., Hwang Y.J., Min B.K., Kim J.H. // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 518. P. 21.
143. Park H.B., Lee Y.M. // *Advanced Membrane Technology and Applications* / Ed. by N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, T. Matsuura. Hoboken: Wiley, 2008. Ch. 24. P. 633.
144. Zhu L., Swihart M.T., Lin H. // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 94.
145. Zhu L., Swihart M.T., Lin H. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 19914.
146. Naderi A., Tashvigh A.A., Chung T.-S. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 572. P. 343.
147. Kumbharkar S.C., Karadkar P.B., Kharul U.K. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 286. P. 161.

УДК 541.64:542.9

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА: ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2021 г. Е. С. Трофимчук^{а,*}, В. В. Поцелеев^а, М. А. Хавпачев^а,
М. А. Москвина^а, Н. И. Никонорова^а

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

*e-mail: elena_trofimchuk@mail.ru, Россия

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.

После доработки 19.04.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Материалы на основе полилактида часто рассматриваются как альтернатива материалам из традиционных трудно разлагаемых полимеров. Особенно привлекательными представляются пористые мембраны, матрицы и каркасы из полилактида для применения в биомедицине. В обзоре рассмотрены физико-химические основы и структурно-морфологические возможности различных методов получения пористого полилактида: спекание, 3D-печать, электроформование, вспенивание, травление, используя процессы фазового разделения и ориентационного растяжения. Отдельное внимание уделено влиянию параметров пористой структуры на скорость гидролитической деградации полимера и перспективам развития областей использования подобных пористых материалов.

DOI: 10.31857/S2308114721020102

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко применяются во многих отраслях промышленности и в быту, успешно заменяя стекло, металл, бумагу и т.п. Наиболее востребованные крупнотоннажные полимеры, преимущества которых заключаются в низкой себестоимости, термостойкости и хороших физико-механических характеристиках, как правило, являются продуктами синтеза из нефтяного сырья. Однако истощение запасов нефти и газа заставляют искать альтернативные источники их замены. Из-за длительного срока разложения большинства промышленных полимеров также остро встает экологическая проблема, связанная с утилизацией отходов. В настоящее время даже в развитых странах только порядка 30% использованных материалов из полимеров перерабатывается вторично, поэтому прогнозирование количества отходов пластмасс и мероприятия, направленные на их снижение, представляются крайне важными [1, 2]. Один из эффективных подходов для решения указанных задач – разработка и широкое применение биоразлагаемых полимеров. Они должны сохранять эксплуатационные характеристики только в течение периода использования, а затем претерпевать физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды (света, тем-

пературы, влаги) в продукты метаболизма природных биосистем (бактерий, дрожжей, грибов, водорослей). При этом высокомолекулярные вещества разлагаются на низкомолекулярные (вода, углекислый газ и т.д.), гуминовые вещества и биомассу, тем самым совершается естественный круговорот веществ, способный поддерживать экологическое равновесие в природе.

Среди биоразлагаемых полимеров полилактид, который представляет собой термопластичный сложный алифатический полиэфир, занимает особое место [3]. Привлекательность полилактида заключается в том, что сырьем для его производства являются возобновляемые источники растительного происхождения, чем обусловлена относительно невысокая цена этого полимерного материала. Его модификация за счет создания высокой пористости с контролируемой морфологией и размером пор существенно расширяет области потенциального использования подобных материалов. В опубликованных за последние 10 лет обзорах [4–8] основное внимание уделено вопросам получения пористого полилактида для решения различных биомедицинских задач, таких как создание каркасов (скаффолдов), имплантатов и т.д. Не менее важными представляются другие области применения, в которых биоразлагаемые полимеры могут конкурировать

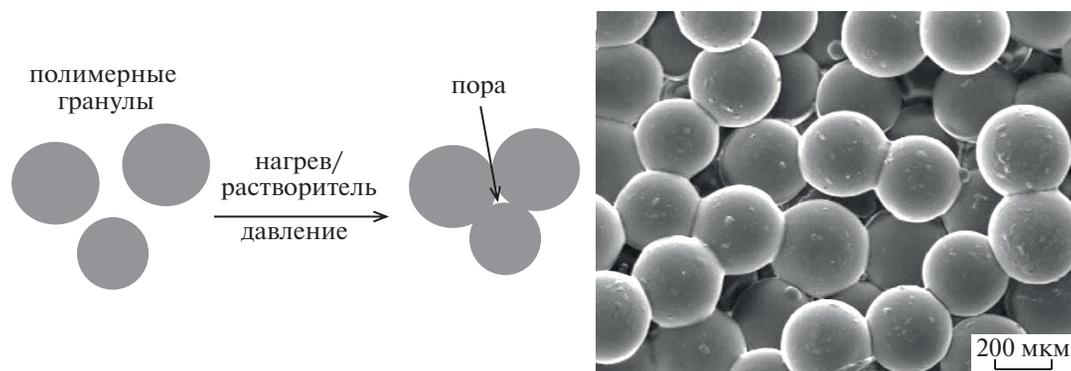


Рис. 1. Схема формирования пор в процессе спекания полимерных гранул и СЭМ-микротография получаемого пористого материала из ПЛГ [16]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

и заменять пористые материалы, полученные на основе трудно разлагаемых полимеров, а именно, в качестве различных микрофильтрационных, пермеационных разделительных мембран, сорбентов, пенопластов. В настоящем обзоре представлены физико-химические основы методов создания пористого полилактида и пути их реализации. Экологические проблемы, в частности, связанные с утилизацией отходов полимерного материала, представляются актуальными и определяющими потенциальные перспективы его использования. В связи с этим в обзоре будет затронут также вопрос о влиянии параметров пористой структуры на способность и скорость гидролитической деструкции полилактида.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

В литературе имеется большое количество работ по получению пористых материалов как на стадии синтеза макромолекул [9, 10], так и уже существующих полимеров [11–15]. В настоящем обзоре основное внимание уделено физико-химическим и механическим методам формирования пористых материалов из высокомолекулярного полилактида. В табл. 1 систематизированы наиболее распространенные методы создания пористой структуры полилактида и потенциальные области применения.

Спекание полимерных порошков или волокон

Метод спекания достаточно прост и позволяет получать пористые материалы из различных неорганических (керамика, металлы, силикаты и т.д.) и полимерных (ПЭ, ПТФЭ, ПС и т.д.) материалов. Он основан на локальном сплавлении контактирующих частиц, в результате которого в местах соприкосновения исчезают межзеренные границы, однако между ними сохраняются поры (рис. 1).

Существует два основных варианта проведения спекания [17, 18]. Наиболее часто этот процесс осуществляют, проводя прессование исходного порошка или волокон при температуре несколько выше температуры стеклования (на 5°C) для аморфных полимеров или вблизи точки плавления для кристаллических полимеров. При спекании сферических частиц сополимера поли(*D,L*-лактид-гликолида) (ПЛГ) (температура стеклования 57°C) размером 200–600 мкм при температуре 62°C было установлено [16], что диаметр пор в конечном пористом материале определяется размером исходных частиц и распределением их по размерам, а также временем спекания. Использование микросфер диаметром 200 мкм приводило к формированию материалов с размером пор 67 мкм, при увеличении размера исходных частиц до 400–600 мкм наблюдали возрастание среднего диаметра пор до 150 мкм. При этом пористость изменялась незначительно и составляла 32–39 об. %. Также было определено оптимальное время спекания 24 ч, поскольку при меньшем времени не удавалось получать прочные контакты между частицами, а при большем происходило постепенное слияние частиц и исчезновение пор.

Перспективным методом термического спекания, который достаточно широко используется для полилактида, его сополимеров и композитов, является селективное лазерное спекание [19–21], относящееся к аддитивным технологиям [22] и позволяющее быстро изготавливать 3D анатомические модели и имплантаты с высоким уровнем точности. В данном случае лазерный луч определенным запрограммированным путем проходит по поверхности свободно насыпанного или уплотненного порошка полимера с размером частиц от нескольких микрон до нескольких сотен микрон (обычно используют частицы диаметром 30–60 мкм). Спекание происходит в результате локального плавления на границе соприкоснове-

Таблица 1. Методы получения, характеристики и области применения пористых полимерных материалов на основе полилактида

Метод	Условия получения	Диаметр пор	Структурные особенности	Потенциальные области применения	Литература
Спекание	Прессование порошка или волокон при нагревании	60–150 мкм	Замкнутые поры, пористость 30–40 об. %, размер пор определяется дисперсностью порошка	Прототипирование и изготовление каркасов для инженерии и регенерации костной и хрящевой ткани;	[16–21]
	Выдерживание частиц в субкритическом CO ₂ с последующим снижением давления	40–70 мкм	Система взаимопроникающих пор, пористость 40–45 об. %	имплантаты с высоким уровнем точности; системы доставки лекарств	[23, 24]
3D-печать	Послойное нанесение расплава филамента в соответствии с цифровой трехмерной моделью	300–1000 мкм	Каркасная структура с открытыми порами, пористость 30–85 об. %, геометрия и размер пор определяется диаметром филамента и цифровой моделью	Быстрое прототипирование и изготовление трехмерных, в том числе малоинвазивных, каркасов для регенеративной медицины и тканевой инженерии	[28–37]
Электроформование	Осаждение заряженной полимерной струи на противоположно заряженный коллектор	250 нм–5 мкм	Система открытых, взаимосвязанных пор между неплотно упакованными монолитными или пористыми волокнами диаметром 50 нм–2 мкм, пористость 50–70 об. %	Каркасы для тканевой инженерии, имитирующие естественный внеклеточный матрикс; носители для доставки лекарственных препаратов; микрофильтрационные и разделительные мембраны; эксорбенты нефтепродуктов	[44–47]
Травление	Вымывание частиц солей натрия или шариков парафина из смеси с полилактидом	30–400 мкм	Система взаимопроникающих пор, пористость 30–97 об. %	Каркасы для тканевой инженерии, в том числе с контролируемым выделением лекарственных препаратов;	[58–62]
	Селективное вымывание фазы второго полимера из смеси с полилактидом	30 нм–450 мкм		высокопористые подложки	[65–68]
	Селективная деструкция фазы второго полимера из смеси с полилактидом	60–1000 мкм			[63, 64]
Вспенивание	Насыщение полимера газами под давлением в процессе экструзии, вспенивание при выходе из экструдера	200–400 мкм	Сочетание замкнутых и открытых пор, пористость 75 об. %	Каркасы для инженерии костной ткани; носители для доставки лекарственных препаратов; высокопористый пенопласт в качестве	[72, 77]
	Насыщение сверхкритическим CO ₂ с последующей декомпрессией	50–400 мкм	Замкнутые или открытые поры, пористость 70–93 об. %	упаковочных и конструкционных материалов, тепло- и звукоизоляторов	[71–74]
	Нагрев термически нестабильных неорганических или органических соединений, введенных в объем полимера, с выделением большого количества газообразных продуктов	90–500 мкм	Преимущественно ячеистые замкнутые поры, пористость 47–90 об. %		

Таблица 1. Окончание

Метод	Условия получения	Диаметр пор	Структурные особенности	Потенциальные области применения	Литература
Фазовое разделение	Термически индуцированное разделение фаз по кристаллизационному механизму	10 мкм и 100–200 мкм	Анизотропная пористая структура в виде пены с пористыми стенками, пористость 80–96 об. %	Пористые каркасы для тканевой инженерии; модельные системы для <i>in vitro</i> скрининга противоопухолевых препаратов; мембраны для гемодиализа и первапорации; пористые покрытия для контролируемого выделения целевых веществ, например, минеральных удобрений; эко-сорбенты маслопродуктов	[86–92]
	Термически индуцированное разделение фаз по жидкостному механизму	25–300 мкм	Разнообразие пористых структур: от замкнутых макропор до губчатой ячеистой и волокнистой взаимопроникающей структуры, пористость 85–93 об. %		[94–96]
	Разделение фаз по жидкостному механизму при добавлении осадителя	10 нм–200 мкм	Разнообразие пористых структур: от замкнутых макропор до губчатой ячеистой и волокнистой взаимопроникающей структуры, пористость до 90 об. %		[85, 97, 98]
Ориентационное растяжение	Предварительное введение эластомерных или жидких добавок с последующим одноосным растяжением на воздухе	0.5–10 мкм	Замкнутые поры, локализованы преимущественно в объеме материала	Материалы для тканевой инженерии; основа для получения нанокompозитов	[113–116]
	Одноосное растяжение в присутствии ААС по механизму крейзинга	10–30 нм	Взаимопроникающая открыто-пористая структура, пористость возрастает с увеличением степени деформации до 40–60 об. %		[120–125]

ния частиц порошка при действии лазерного луча, не затрагивая объем.

При низкотемпературном варианте прессования проводят после обработки полимера растворителем или смесью растворитель–осадитель, причем температура кипения для растворителя существенно ниже, чем для осадителя. Для этого метода обычно используют достаточно токсичные органические жидкости (дихлорметан, ацетон, этанол). Однако в работах [23, 24] показано, что низкотемпературное спекание полилактида и PLLG можно проводить в экологически безопасном и нетоксичном субкритическом CO₂ (15–25 бар, 25°C). В таких условиях субкритический CO₂ оказывает слабое пластифицирующее действие на полимеры, вызывая понижение их температур стеклования или плавления только в поверхностном слое микросфер (диаметр 100–250 мкм). В процессе снижения давления газа с умеренной скоростью происходит объединение дисперсных частиц с образованием пористого каркаса (пори-

стость порядка 40 об. %), содержащего систему взаимопроникающих пор размером 40–70 мкм.

Основная область использования пористых материалов из полилактида, полученных методом спекания, – создание различных имплантатов необходимой геометрии, в том числе покрытых биоактивными веществами, ускоряющими регенерацию ткани, например факторами роста, белками, гидроксиапатитом и т.д. [18, 23, 25]. Структура полимерного матрикса влияет на процесс пролиферации, а именно, формирование клеток происходит по стенкам пор, постепенно заполняя их, что способствует организации образующихся клеток в виде концентрических слоев, подобно губчатой костной ткани, или в виде ориентированных волокон [17, 26].

3D-печать

Среди методов получения пористых каркасов, преимущественно используемых для инженерии костной ткани, в последние десять лет наиболее

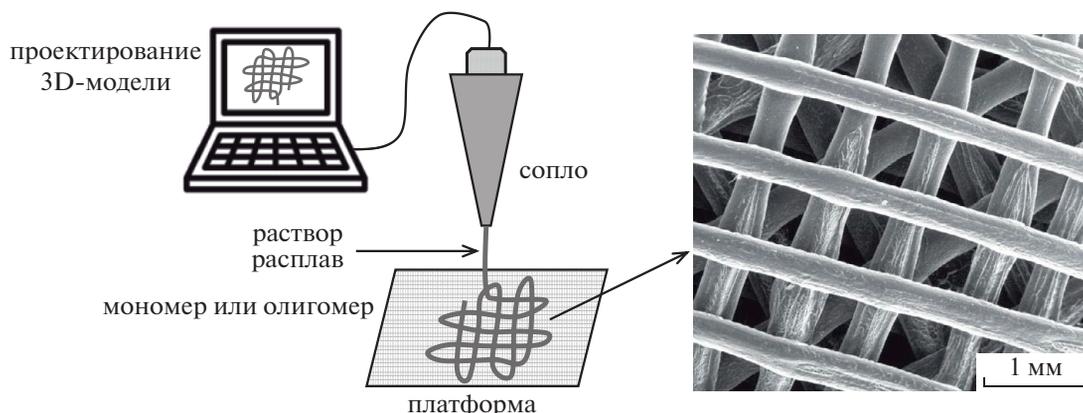


Рис. 2. Схема 3D-печати и СЭМ-микротография получаемого пористого каркаса из полилактида [28].

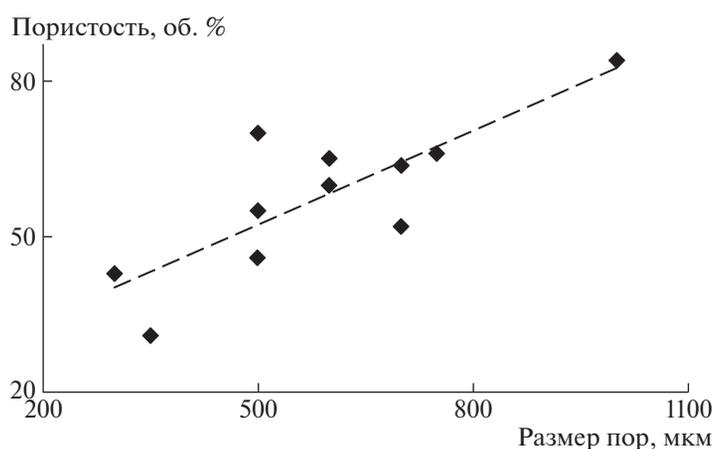


Рис. 3. Зависимость размер пор—пористость для объемных каркасов полилактида, полученных методом 3D-печати.

интенсивно развивается метод трехмерной (3D) печати [27]. 3D-печать относится к аддитивным технологиям, которая заключается в послойном построении изделия из жидкой полимерной струи на основе цифровой трехмерной модели, что позволяет быстро проектировать и изготавливать трёхмерные структуры с высокой точностью и детализированной биомиметикой (рис. 2).

Печать может осуществляться расплавом из полимерного волокна, концентрированным раствором или суспензией (пастой), жидким мономером, олигомером или преполимером с проведением последующих реакций полимеризации или сшивания под действием УФ-облучения [29, 30]. Современные устройства для 3D-печати могут создавать каркасы в масштабе от нанометров с помощью адаптированного атомно-силового микроскопа, снабженного специальной иглой-соплом [31], до десятков миллиметров на коммерческом 3D-принтере [32]. Как правило, подобные матрицы содержат открытые и однородно распределенные по объему поры, размер которых за-

дан с хорошей точностью (относительная погрешность около 5%). Для 3D-каркасов на основе полилактида размер пор обычно составляет не менее 300 мкм. Добавление к полимеру полиэтиленгликоля, обладающего свойствами пластификатора, позволяет снизить вязкость струи, и саму печать провести при более низкой температуре, что способствует лучшему контролю за процессом и уменьшению размера пор в одном из направлений до 75–150 мкм [33]. Анализ литературы показал, что объемная пористость материалов из полилактида, получаемых методом 3D-печати, как правило, тем выше, чем больше размер пор (рис. 3).

Важно, что свойства 3D-матриц зависят не только от способа печати, но и от внутренней архитектуры и геометрии пор, которые бывают ортогональными (наиболее часто используются), треугольными, в виде сот и т.д. [28, 34–37]. Оптимальные параметры пористой структуры (форма, размер и суммарный объем пор) подбираются в соответствии с предполагаемым использованием

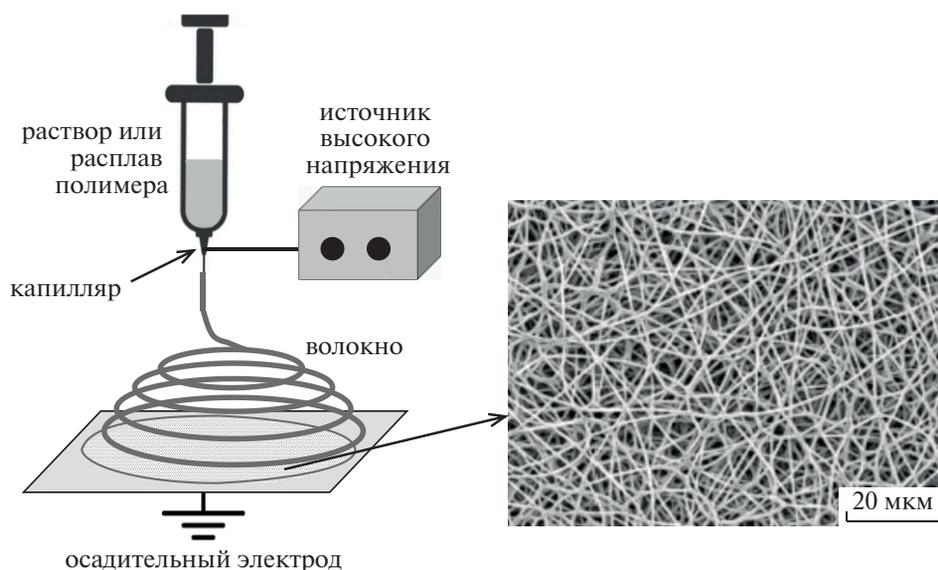


Рис. 4. Схема получения волокнистого материала методом электроформования и СЭМ-микрофотография получаемого матрикса из полилактида [44].

пористого матрикса и поддержанием баланса между его механической прочностью и скоростью разложения [38]. Например, в работе [39] было установлено, что наиболее подходящий размер пор для каркаса с функцией регенерации костной ткани составляет 750 мкм при общей пористости 65 об. %, хотя каркас с размером пор 1000 мкм имел пористость на 20 об. % выше. Именно в таких пористых матриксах с оптимальным размером пор наблюдали максимальную скорость роста клеток остеобластов человека и протекание их дифференциации.

Метод 3D-печати также хорошо сочетается с другими способами получения пористых материалов на основе полилактида, например вспениванием в сверхкритическом CO_2 [40], что позволяет создавать каркасы, содержащие как поры размером сотни микрон (300–700 мкм), так и диаметром порядка 10 мкм. Кроме того, вспенивание дополнительно приводит к росту объемной пористости на 10–15 об. %. Подобный комбинированный метод имеет хорошие перспективы для создания матриксов с иерархической структурой и их использования в тканевой инженерии.

Электроформование

Электроформование или электроспиннинг представляет достаточно простой безфильтерный метод производства тонких полимерных волокон диаметром от десятков нанометров до десятков микрометров. При таком способе к раствору или расплаву полимера, выдавливаемого из капилляра в виде струи, прикладывается высокое напряжение, которое индуцирует в ней одноименный

электрический заряд. В результате происходит ускоренное движение полимерной струи к противоположно заряженной заземленной подложке (осадительный электрод), где она затвердевает в волокнистой форме при испарении растворителя или охлаждении и формируется пористый материал, похожий на вату или нетканый материал (рис. 4) [41–43].

В этом процессе полимерная струя подвергается удлинению и утончению до 10^5 раз со скоростью порядка 10^3 с^{-1} , кроме того, при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов она может дополнительно расщепляться на более тонкие струи. Морфологию подобных волокон и параметры получаемого пористого матрикса можно достаточно хорошо контролировать и регулировать характеристиками исходного раствора или расплава (вязкость, концентрация и ММ полимера, поверхностное натяжение, электропроводность), условиями (величина приложенного напряжения, расстояние между капилляром и осадительным электродом, тип подложки), температурой и влажностью [45]. Одна из проблем волокон, полученных методом электроформования, заключается в образовании каплеобразных утолщений, появление которых чаще всего происходит при использовании вязких растворов или достаточно высокомолекулярного полимера. Уменьшить этот эффект позволяет не только подбор оптимальных условий формования, но и особенная конструкция коллектора, позволяющая осуществлять при нагревании дополнительное механическое растяжение полимерных волокон [46].

Формование волокон полилактида наиболее часто проводится из растворов в гексафторизопропаноле или хлористом метиле при напряжении электростатического поля 10–30 кВ. В работе [47] были определены параметры пористой структуры материала, полученного из волокон полилактида диаметром 0.5–1.2 мкм. Его пористость составляла практически 70 об. %, а размер пор 3–5 мкм. Высокотемпературный отжиг подобных мембран при 90°C приводил к уменьшению среднего размера пор в 2 раза и одновременно к увеличению механической прочности, что позволило их использовать для микрофльтрации воды от частиц TiO_2 .

Одно из основных применений пористых волокнистых материалов из полилактида, полученных методом электроформования относится к области биомедицины, а именно, получение каркасов для тканевой инженерии, имитирующих естественный внеклеточный матрикс, а также носителей для доставки лекарств [48–52]. Однако поверхность волокон, полученных методом электроформования, не содержащих дисперсных добавок, обычно достаточно гладкая, а сами волокна прозрачны, что может стать препятствием хорошей адгезии клеток к подобным материалам, несмотря на их чрезвычайно высокую удельную поверхность. Действительно, в исследовании [53] было установлено, что наноразмерные поры на поверхности волокон полилактида играют важную роль в прикреплении эпителиальных клеток. В связи с этим свое активное развитие получили работы, посвященные созданию дополнительной пористой структуры на поверхности и в объеме электросформованных волокон. Необходимо отметить, что даже хорошо совместимые растворимые добавки и повышенная влажность могут быть причиной возникновения у волокон поверхностной шероховатости и пор. Для формирования пористых волокон наиболее часто используют методы, основанные на фазовом разделении, индуцированном изменением температуры или качеством растворителя в процессе его испарения или добавления осадителя [54]. Размер таких пор обычно составляет от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Другой подход состоит в добавлении наноразмерных частиц иной природы, например $\gamma-Fe_2O_3$ [55]. Такой подход позволил получить мембраны с двухуровневой организацией пористой структуры, которые оказались эффективными для адсорбции масла (сорбционная емкость по отношению к моторному маслу составила около 270 г/г) и разделения смеси масло–вода. Существуют также работы, направленные на создание пор другого уровня непосредственно в нетканом материале. Для этого в качестве шаблонов, на которые происходит осаждение волокон полилактида, используют кристаллы льда, образующиеся на охлаждающем-

ся осадительном электроде из влаги воздуха, с последующим их удалением методом сублимации [44]. Сформированные подобным образом каркасы содержат в себе трехмерную систему взаимосвязанных пор размером 10–500 мкм, что обеспечивает достаточно эффективное прорастание через них клеток фибробластов и кровеносных сосудов при исследовании *in vivo*. Отметим, что похожий подход получения пористых материалов с использованием криогенных технологий можно применять и в процессе традиционного “мокрого” метода формования волокон полилактида из раствора [56]. В данном случае также на первой стадии образуется система волокон полилактида диаметром 100–400 нм и ледяных микросфер, которые действуют как макро-порообразователи (средний размер 100 мкм) и удаляются в процессе лиофильной сушки.

Травление

Метод травления (выщелачивание, вымывание), в основе которого лежит селективное удаление какой-то части полимерного или композиционного образца, в настоящее время широко используется для изготовления матриксов с пористостью выше 90 об. % [57]. Разработано несколько подходов для реализации данного метода. Для этого в полимер, который является основой каркаса, по растворной или расплавной технологии предварительно вводят вещества-порообразователи (низкомолекулярные соли, сахар, воск и т.д.) или другой полимер, которые затем селективно вымывают или разрушают, используя химические реакции (рис. 5).

Наиболее распространенный и простой метод включает получение смеси полилактида с частицами нетоксичных солей натрия (например, хлорида, цитрата, тартрата) путем горячего прессования [59] или добавления их в раствор полимера (в хлороформе или хлористом метиле) [60, 61] с последующим формованием композиционного материала и длительным (от 2 до 5 суток) вымыванием из него соли в деионизированной воде. Параметры полученных пористых матриксов не зависят от типа использованной соли и определяются только ее массовой долей в композите и размером частиц. А именно, пористость возрастает с 50 до 93 об. % с увеличением содержания соли с 50 до 90 мас. % и практически не зависит от размера частиц. Диаметр образующихся пор близок к размеру исходных частиц соли, который обычно варьируется от десятков до сотен микрометров. Замечено, что при введении соли порядка 50–60 мас. % по растворной методике формируются асимметричные мембраны независимо от размера частиц. В случае использования горячего прессования из таких композитов вымывание соли было затруднено. Введение более 70 мас. %

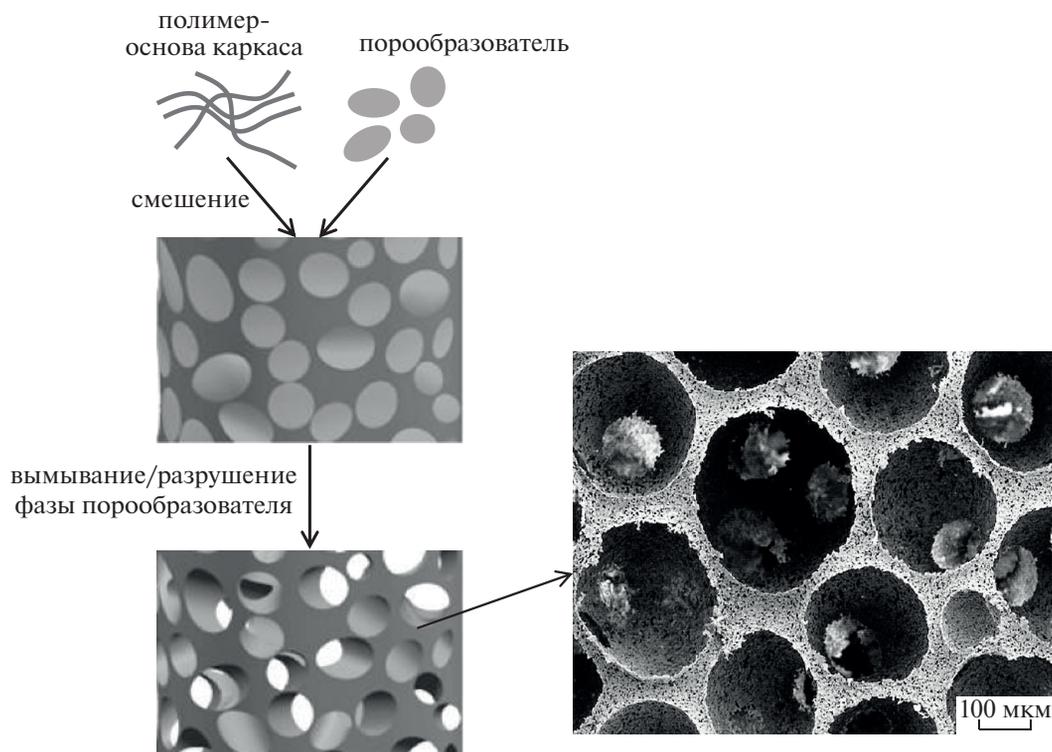


Рис. 5. Схема получения пористого материала методом травления и СЭМ-микрофотография получаемого пористого полилактида [58].

позволяло полностью вымывать соль из полимерной матрицы, при этом происходило образование системы взаимопроникающих открытых пор. Таким образом, этот метод позволяет независимо контролировать размер пор, однако в данном случае сложно регулировать структуру и степень взаимосвязанности формируемых пор.

Возможности идентификации морфологии пористой структуры возрастают, если вместо частиц соли в качестве удаляемого компонента использовать сферические частицы парафина заданного размера [58, 62]. Смесь полилактида с парафиновыми шариками получают по растворной технологии (раствор в пиридине или смеси диоксан/пиридин), из которой затем гексаном вымывают парафин. Данная методика позволяет получать матрицы пористостью до 95–99 об. %, содержащих систему контролируемых взаимосвязанных сферических пор диаметром от 100 до 500 мкм, размер которых определяется размером исходных парафиновых шариков. Дополнительная возможность модификации пористой структуры полимерного каркаса связана с использованием процессов фазового разделения при формовании матрицы [62]. В этом случае полимерная фаза формируется в виде нановолокон, между которыми имеются поры 0.2–1.5 мкм. Обнаружено, что адсорбция белков сыворотки и адгезия клеток остеобластов на подобную волокнистую структу-

ру значительно выше, чем в неволоконистых каркасах, что обеспечивает благоприятную основу для роста тканей.

Другой подход к созданию пористых материалов методом травления заключается в получении полимер-полимерных композитов как смешением в общем растворителе [63], так и по расплавной технологии [64–68], причем в качестве второго компонента могут выступать полимеры, не совместимые с полилактидом (например, полистирол, поли-ε-капролактон, полиоксалаты, полигидроксibuтират, полиэтиленоксид). В данном случае удается получить смеси со структурой непрерывных взаимопроникающих полимерных фаз. При нагревании выше температуры плавления или размягчения обоих полимеров происходит укрупнение фаз, что позволяет контролируемо управлять параметрами пористой структуры получаемого матрикса полилактида. Удаление второго полимера из композита осуществляют по методике селективного вымывания (растворения), например, полистирол циклогексаном [65, 66], поли-ε-капролактон уксусной кислотой [67], полиэтиленоксид водой [68] или используя селективную деструкцию [63, 64]. После удаления одной из двух фаз получается пористая структура второго полимера, состоящая из связанных между собой открытых пор объемом 30–80% и широко варьируемыми размерами от 30 нм до 1 мм.

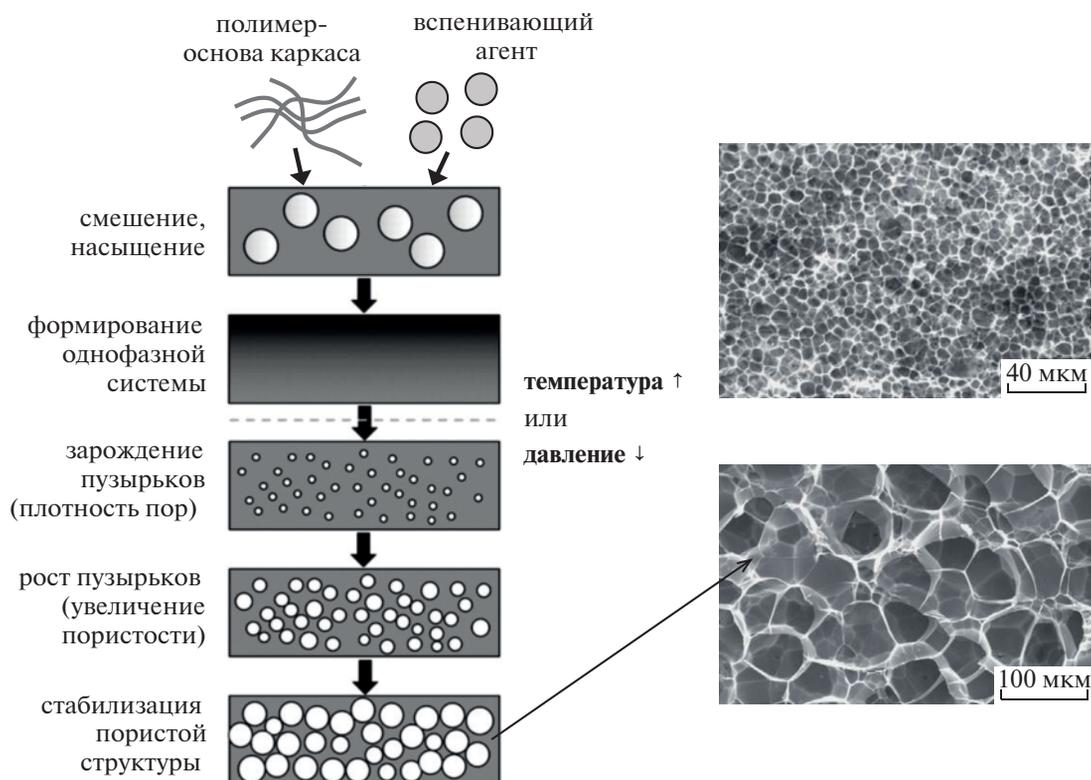


Рис. 6. Схема получения пористого полимера методом вспенивания и СЭМ-микротографии получаемого материала из полилактида. Температура насыщения CO_2 120 или 126°C (верхнее и нижнее фото соответственно), давление 5.5 МПа [69].

Полученные каркасы из полилактида оказались не цитотоксичными, с хорошей биосовместимостью и обладающими высокой доступностью пор для водных растворов биоактивных добавок. Такой подход представляется перспективным для создания материалов тканевой инженерии с контролируемым высвобождением лекарственного препарата.

Вспенивание

Вспенивание является одним из промышленных методов производства пористых полимерных материалов, часто называемых пенопластами. Обычно в качестве порообразователей используются газы (воздух, азот, аммиак, диоксид углерода), которые под давлением пропускают непосредственно через расплав полимера или которые образуются в результате физических процессов, например испарения, десорбции при нагреве и снижении давления, или при протекании химической реакции с выделением большого количества газообразных продуктов (рис. 6).

Чаще всего в качестве вспенивающего агента используют CO_2 — нетоксичный, негорючий, достаточно инертный и дешевый газ, который часто применяют в экологически чистых, так называемых

“зеленых” технологиях [69]. Количество поглощаемого CO_2 полимером зависит от условий (давление, температура, время насыщения) и агрегатного состояния. При переходе от газообразного состояния к жидкому и сверхкритическому сорбция CO_2 полилактидом увеличивается, достигая значений 6 мас. % при 15 МПа, 40°C [70] и 20 мас. % при 27.8 МПа, 180°C [69]. Объем пор вспененного полилактида при использовании жидкого и газообразного CO_2 не превышает 0.1–0.3 см³/г, а в сверхкритическом CO_2 может достигать 2 см³/г. Особое внимание в качестве порообразователя привлекает сверхкритический CO_2 [71], поскольку можно тонко контролировать скорость его диффузии и растворимость в полимерах и регулировать параметры формирующейся пористой структуры путем изменения давления, температуры, продолжительности экспозиции и скорости декомпрессии. Процесс вспенивания в сверхкритическом CO_2 включает четыре стадии (рис. 6, схема): растворение газа в полимере (стадия насыщения), зарождение пузырьков (места образования пор) путем изменения термодинамического состояния системы за счет повышения температуры или понижения давления, рост пузырьков (размера пор), выход газа из объема по-

лимера и стабилизация поры (стадия декомпрессии). Для получения стабильной пористой структуры необходимо, чтобы полимер в условиях вспенивания был твердым, но CO_2 довольно хорошо растворялся. Для этого обычно насыщение осуществляют в условиях, близких к температуре стеклования или плавления соответственно для аморфных или кристаллических полимеров. Необходимо отметить, что CO_2 оказывает значительное пластифицирующее влияние на полилактид [72], в результате чего температуры кристаллизации и стеклования полимера снижаются, что необходимо учитывать при выборе температуры вспенивания. В работе [72] изучали влияние температуры (от 5 до 55°C), давления (от 6 до 23 МПа) и ММ (от 13×10^3 до 96×10^3) на параметры пористой структуры аморфного полилактида. Увеличение давления и продолжительности насыщения CO_2 способствовали интенсивному зародышеобразованию, что приводило к формированию мелких пор ячеистого типа. С ростом температуры и скорости диффузии, напротив, происходит увеличение размера и доли открытых и взаимосвязанных пор, к этому же приводит низкая скорость декомпрессии. В то же время нагревание и длительное время насыщения способствуют формированию однородной пористой структуры. Было отмечено, что вспененные материалы на основе более высокомолекулярного полилактида пористостью порядка 70% и размером пор 200–400 мкм оказались менее хрупкими [73].

Вспенивание частично кристаллического полилактида проводят при более высокой температуре 100–140°C, в результате чего получают более стабильные и механически прочные материалы с общей пористостью выше 90 об. %, из которых порядка 75–80 об. % приходится на открытые поры размером 40–140 мкм [69, 74]. Дополнительные подходы, позволяющие варьировать параметры пористой структуры, а именно, снижать размер пор до 5 мкм и увеличивать их количество в единице объема до 1.5 раза, связаны с введением небольшого количества добавок в сверхкритическую среду (например, 1–4 мас. % ацетона) [75] или в полимер (например, 5 мас. % полиэтиленгликоля) [76].

Процесс вспенивания в автоклаве (дискретный режим производства) имеет ограничения из-за неэкономичности и в основном подходит для лабораторных экспериментов, а также для получения пористых имплантатов заданной геометрии. Более привлекательными для промышленности являются непрерывные процессы, например осуществление вспенивания при экструзии полимера. В данном случае газообразный пенообразователь подается под давлением в экструдер, где он смешивается с полимером [72, 77]. При выходе полилактида, содержащего газ, про-

исходит падение давления, что приводит к фазовому разделению, образованию пор и их стабилизации в вязкой полимерной матрице. Было показано, что при использовании в качестве порообразователя CO_2 его оптимальная концентрация в полилактиде должна составлять 7–8 мас. % [72]. В этих условиях формируются полимерные пены пористостью 75 об. % с концентрацией пор порядка 10^8 см^{-3} и размером 200–400 мкм. При меньшей концентрации CO_2 (менее 5 мас. %) образуется мало пор — не более 10^5 см^{-3} , при большей концентрации (выше 8 мас. %) — пористая структура оказывается нестабильной и со временем претерпевает значительную усадку.

При другом методе вспенивания, который осуществляют в процессе экструзии, применяют термически нестойкие химические порообразователи неорганической (карбонаты и бикарбонаты натрия и аммония в сочетании с лимонной кислотой) [78–80] и органической (ДАК) [78] природы. Вводить вспенивающие агенты можно на стадии экструзии, в гель полилактида и используя процесс набухания полимера в растворе исходных порообразователей. Последующее нагревание приводит к разложению введенных агентов с образованием большого количества газов, таких как CO_2 , NH_3 , N_2 и формированию пор ячеистого типа размером 100–500 мкм. При этом в работе [80] отмечалось, что пористость полилактида и доля открытых пор зависит только от концентрации порообразователя.

Перспективы применения пористых материалов из полилактида, полученных методом вспенивания, находятся в области тканевой инженерии, в качестве каркасов для имплантатов и контейнеров для систем доставки лекарственных препаратов. Так, в работе [74] было показано, что в открыто-пористых системах с высоким объемом пор более 90%, в которых обеспечивается эффективный перенос питательных веществ, происходит интенсивная пролиферация клеток эмбриональных фибробластов. Также из вспененных CO_2 под давлением сферических частиц полилактида методом спекания паром предлагается получать достаточно прочный микропористый материал типа биодеградируемого пенопласта, который можно рассматривать в качестве замены пористым трудно разлагаемым полиолефинам [69].

Фазовое разделение

В последние десятилетия методы фазового разделения для создания 3D пористых полимерных каркасов получили широкое развитие из-за своей универсальности, простоты и возможности контроля за морфологией, размером пор и степенью их взаимосвязанности. Методология фазового разделения заключается в изменении парамет-

ров однофазной системы раствора полимера (концентрация полимера, температура, термодинамическое качество растворителя и т.д.), что приводит к образованию фаз, обогащенных или обедненных полимером. После фазового разделения растворитель можно удалять различными способами: с помощью лиофильной сушки [81], сверхкритической сушки [82], а также используя замену растворителя с последующей сушкой в вакууме [83].

Изменение свободной энергии Гиббса при смещении полимера и растворителя с образованием гомогенного раствора можно вычислить по уравнению Флори–Хаггинса [84]

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_1 \chi_{12}),$$

где параметр взаимодействия Хаггинса $\chi_{12} = \frac{V_r}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2$, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, V_r – мольный объем, n – количество вещества, ϕ – объемная доля, δ – параметр растворимости, индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно. Фазовое разделение происходит, когда свободная энергия Гиббса системы для нового двухфазного состояния меньше, чем для исходной однофазной. Это может достигаться либо за счет изменения температуры (так называемое термически индуцированное фазовое разделение), либо за счет изменения качества растворителя путем добавления осадителя. На рис. 7 представлены фазовые диаграммы для бинарной смеси с верхней критической температурой растворения по типу кристаллизационного (твердое тело–жидкость) и жидкостного (жидкость–жидкость) разделения в случае изменения температуры.

Чаще всего первый тип фазовой диаграммы (рис. 7а) характерен для системы, в которой при понижении температуры происходит кристаллизация растворителя, например, для растворов полилактида в 1,4-диоксане. При охлаждении раствора происходит кристаллизация диоксана (температура плавления 12°C), который затем удаляется методом лиофильной сушки или в вакууме [86–89]. В этом случае формируется анизотропная высокопористая структура в виде пен с объемом пор 80–96% и размером 100–150 мкм, стенки которых содержат более мелкие поры порядка 10–30 мкм [86, 90, 91]. Пористость полимерного материала уменьшается, а его плотность и количество остаточного растворителя увеличиваются с повышением начальной концентрации полилактида в растворе. Кроме того, кристаллизация полилактида способствует формированию более пористых и прочных пен. Полученные пористые матрицы считают перспективными для использования в клеточно-инженерных конструкциях [92] и в качестве носителей для биоло-

гически активных веществ с пролонгированным действием, например для белка костного матрикса, обладающего остеоиндуктивными свойствами [93].

При жидкостном механизме термически индуцированного фазового разделения получаемые пористые структуры более разнообразны. В данном случае граница, отделяющая однофазный гомогенный раствор от неустойчивого состояния, описывается бинадалью, однако внутри этого состояния имеется область метастабильного состояния, ограниченного спинодалью (рис. 7б). В области между бинадалью и спинодалью жидкостное фазовое разделение происходит по флуктуационному механизму через зарождение и рост неоднородностей, в результате которого образуются дисперсные частицы. Напротив, ниже спинодали разделение приводит к образованию взаимопроникающей сетки двух фаз, сопровождающееся телеобразованием [94–96]. В работе [83] изучено влияние концентрации полилактида, состава растворителя (тетрагидрофуран/вода) и температуры охлаждения на морфологию формирующегося высокопористого материала (объем пор 85–93%). Было обнаружено, что увеличение концентрации полимера от 6 до 10 мас. % приводит к уменьшению среднего размера пор на порядок от 300 до 25 мкм. Аналогичный эффект наблюдается при уменьшении содержания воды в растворителе.

Более тонко регулировать морфологию пор и их размеры можно, используя двухкомпонентные растворители (смесь хорошего растворителя и осадителя). Фазовая диаграмма для таких систем представлена на рис. 7в. В этом случае фазовое разделение происходит вследствие добавления в гомогенный раствор осадителя и ухудшения термодинамического качества растворителя. Полученные пористые материалы характеризуются высокой пористостью более 90 об. %, удельной поверхностью до 54 м²/г и бимодальным распределением пор по размеру, а именно, 10–15 нм и от нескольких микрон до 200 мкм [85], и рассматриваются как перспективные материалы для использования в качестве имплантатов костной ткани. В работе [97] обнаружена корреляция между природой осадителя (совместимость с растворителем хлористым метиленом), вязкостью раствора и размером пор. Наиболее однородная пористая структура с наименьшим размером пор формируется при добавлении невязких жидкостей, совместимых с растворителем, но в которых полилактид не растворяется (например, изопропанол). Увеличение вязкости осадителя приводит к росту размера пор, а плохая совместимость с растворителем делает пористую структуру неоднородной.

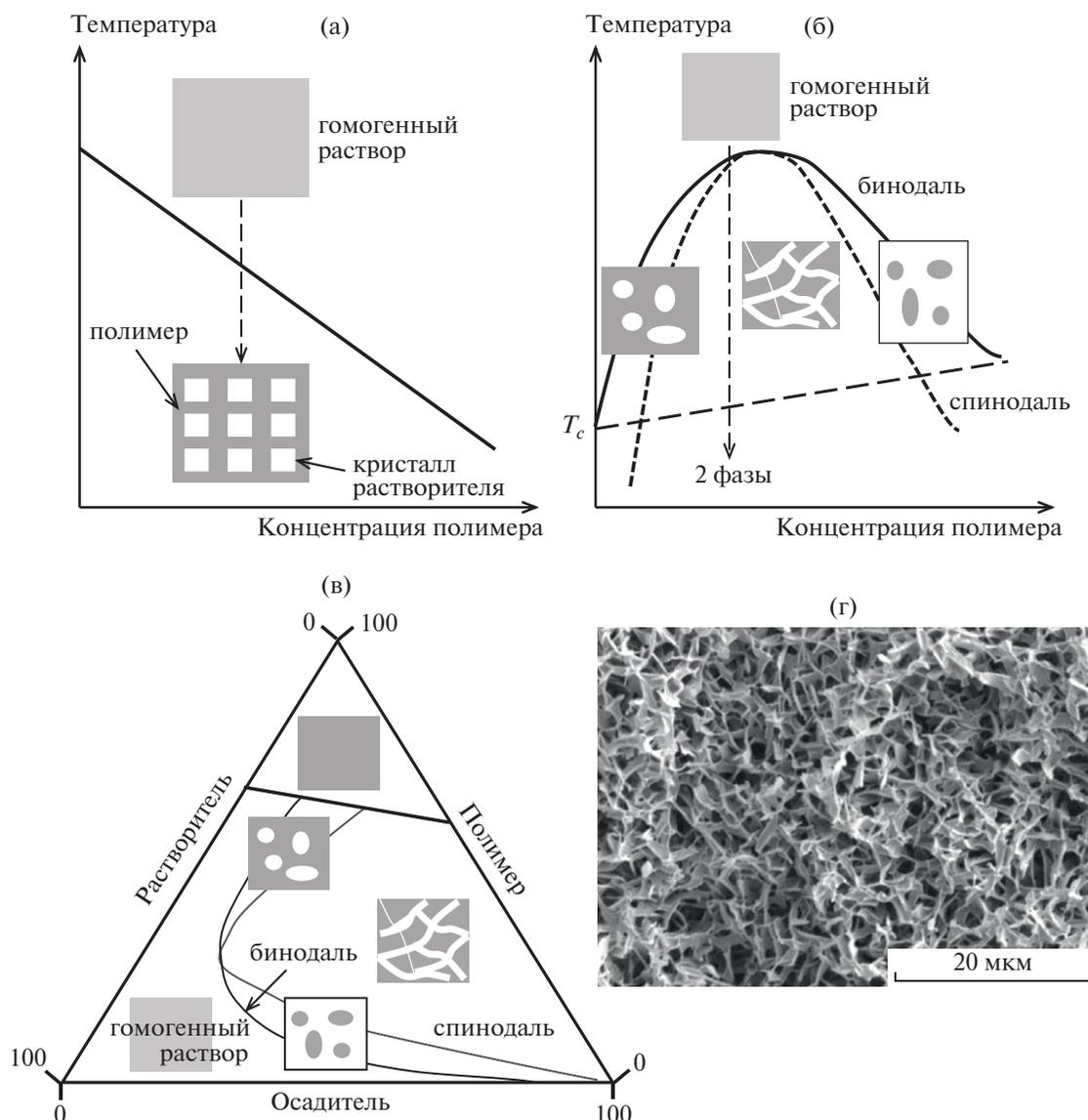


Рис. 7. Схематические изображения фазовых диаграмм и морфологий формирующихся систем в результате фазового разделения для двухкомпонентной системы по механизму твердое тело–жидкость (а) и жидкость–жидкость (б), для трехкомпонентной системы (в), а также СЭМ-микрофотография получаемого пористого материала из полилактида (г) [85].

Дополнительные возможности варьирования морфологии пористой структуры появляются в методе дробного осаждения, основанного на быстром помещении раствора полилактида в этанол на 48 ч, который является осадителем, с последующей сублимационной сушкой [98]. В данном случае структура материалов пористостью 91–98 об. % и размером пор 1–4 мкм варьировалась от зернистой, построенной из наночастиц, до сетчатой, образованной нанолентами или нановолокнами при уменьшении растворимости полилактида. Высокая концентрация исходных растворов способствовала формированию более тонкодисперсной структуры. Полученные пори-

стые материалы являются высоко гидрофобными (их контактный угол смачивания 145°) и позиционируются как экосорбенты масла для разделения смесей масло–вода с сорбционной емкостью до 2900 мас. %.

Дополнительный контроль за морфологией и параметрами пористой структуры полилактида, возникающей в результате фазового разделения, возможен путем использования добавок гидрофильных полимеров (полиэтиленгликоль, ацетат целлюлозы) или наночастиц (SiO₂, монтмориллонит, активированный уголь) [99–103]. Обнаружено, что пористость мембран полилактида и взаимосвязанность пор, образующихся в присутствии

добавок, более высокая, что связывают со стабилизацией пор, а также за счет дополнительного вымывания этих добавок. Кроме того, повышается гидрофильность пористого материала, что делает его более водопроницаемым и привлекательным в качестве покрытий для гранул удобрения (например, мочевины) с контролируемой скоростью высвобождения [99] или в качестве сорбента токсичного красителя Родамина Б из водных растворов в широкой области рН 2–11.

Поскольку экологические проблемы в современном мире выходят на первый план, вопросы замены токсичных органических растворителей при получении пористого полилактида методом фазового разделения важны. В последнее время все большую актуальность приобретают подходы, в которых применяют экологически безопасные вещества. Для получения пористого полилактида в качестве подобного растворителя используют этиллактат, а в качестве осадителя – воду [81, 104]. В этом подходе морфология мембран зависела от времени испарения растворителя и изменялась от макропористой (размер пор десятки микрометров) до губчатой (размер пор единицы микрометров) и, наконец, плотной. Использование сверхкритической сушки для такой системы [105] позволяет значительно увеличить пористость полилактида до 90–95 об. % и удельную поверхность до 70–95 м²/г, а размер пор уменьшить до нанометрового уровня (10–100 нм).

Другой часто используемой экологически чистой средой является сверхкритический СО₂, который применяют не только для осуществления сверхкритической сушки гелей полилактида, но и в качестве осадителя [102, 106]. Использование сверхкритического СО₂ позволяет получить материалы с порами ячеистого типа размером до 100 мкм, однородно расположенными по всему сечению. При этом средний размер пор уменьшается с ростом давления и плотности СО₂, с увеличением концентрации раствора полимера и понижением температуры. Предполагается, что подобные материалы имеют хороший потенциал в качестве альтернативных носителей лекарственных препаратов.

Таким образом, метод фазового разделения и его комбинации для получения пористого полилактида представляется достаточно эффективным способом, не требующим специального оборудования, при котором возможен контроль за параметрами пористой структуры и механических свойств материала.

Ориентационное растяжение

Достаточно часто в процессе ориентационного растяжения полимеров и композитов на их основе происходит формирование пор (рис. 8). В каче-

стве основных механизмов порообразования выделяют следующие: кавитации как результат возникновения локального трехосного напряжения [107], крейзинг [108], отслаивание частиц наполнителя [109]. Известно, что материалы из полилактида (с низким содержанием D-изомерных звеньев) достаточно хрупкие, и величина их разрывного удлинения обычно не превышает 5–10% [110]. Связано это с низкой плотностью флуктуационной сетки зацепления “полужестких” цепей полилактида [111]. В работе [112] для увеличения плотности зацеплений и снижения хрупкости полимера предлагают вводить длинноцепочечный разветвленный полилактид в линейный полилактид. Дополнительно полученную смесь определенным образом ориентировали и структурировали по типу жестко-эластического материала, используя метод многоступенчатой экструзии с устройством умножения слоев [113]. В процессе одноосного растяжения подобного материала наблюдали его “побеление” вследствие формирования в нем пустот с размерами субмикронного и микронного уровня, которые увеличиваются вдоль направления растяжения.

Другой подход снижения хрупкости полилактида и увеличения его деформируемости заключается в добавлении в объем полимера мягкой фазы (например, натурального каучука) [114] или жидкой фазы (например, олигомерного полидиметилсилоксана) [115], или ионных жидкостей [116]. В этих системах в процессе одноосного растяжения из-за облегчения возникновения кавитаций или в результате отслаивания частиц наполнителя происходит формирование пор также преимущественно микронного размера.

Достаточно универсальным структурно-механическим подходом к получению нанопористых полимерных материалов на основе широкого круга твердых аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров является крейзинг в присутствии ААС [117, 118]. По определению ИЮПАК [119] крейзинг – это процесс образования в полимерном материале полостей (трещин), стенки которых соединены системой ориентированных разобщенных фибрилл, под действием механической нагрузки. В работах [120–124] были проведены систематические исследования стадий возникновения и развития фибриллярно-пористой структуры в аморфных пленках и волокнах полилактида по механизму крейзинга в присутствии различных жидких сред (алифатические спирты, водно-этанольные растворы, предельные углеводороды, кремнийорганические жидкости). Было показано, что такой процесс сопровождается формированием высокодисперсной ориентированной структуры по механизму классического крейзинга с диаметром пор и фибрилл порядка 20–30 нм и увеличением объемной пористости до 60 об. % с ростом степе-

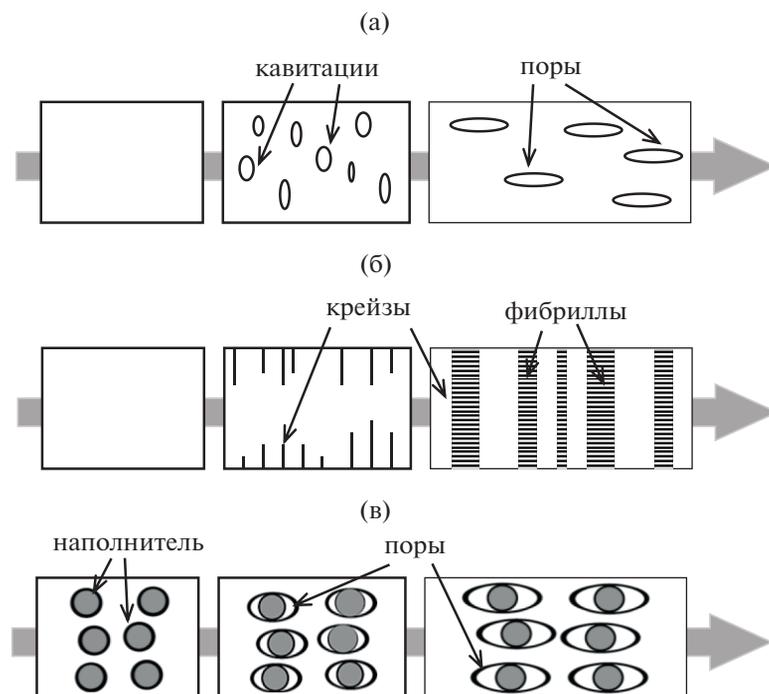


Рис. 8. Схемы формирования пористой структуры полимеров в процессе ориентационного растяжения по механизму образования кавитаций (а), крейзинга (б) и отслаивания частиц наполнителя (в).

ни деформации (рис. 9). Морфология таких пористых материалов в широком ряду по степени деформации (от предела текучести до 350–400%, когда полностью происходит переход исходного полимерного материала в фибриллы) представляет собой чередование недеформированных блочных частей и пористых крейзов. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния при высоких степенях деформации в результате протекания процессов неполного коллапса высокодиспер-

ной структуры крейзов образцы полилактида по всему объему приобретают достаточно однородную ориентированную фибриллярную кристаллическую структуру, содержащую щелевидные, вытянутые в направлении растяжения поры размером (10–15) нм × 125 нм [123].

При деформации частично кристаллической пленки полилактида, кристаллизацию которой предварительно осуществляли в среде этанола при 50°C (степень кристалличности составляет 40–45%), формирование пористой структуры происходит по механизму делокализованного (межкристаллитного) крейзинга [125]. В этом случае пористая структура возникает одновременно во всем объеме образца. При степени деформации 100% объемная пористость пленки полилактида составляет порядка 40 об. % (рис. 9), она содержит популяции пор двух размеров порядка 10–20 нм и сотни нанометров. После удаления жидкой среды из деформированных образцов в изометрических условиях они становятся стабильными и сохраняют открыто-пористую структуру взаимопроникающих пор.

Полученные с использованием механизма крейзинга пористые матрицы полилактида и заполненные фосфатами кальция обнаружили высокую биоактивность по отношению к остеобластам МС3Т3Е1 [126]. Результаты исследований *in vitro* показали, что скорость роста популяции клеток в 5 раз выше на поверхности нанокompозита полилактида, чем контрольного образца.

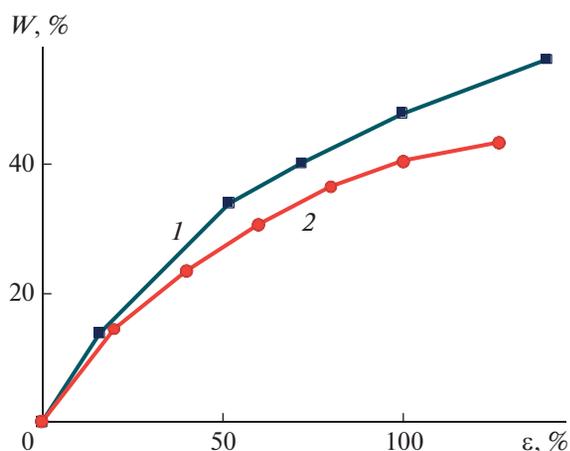


Рис. 9. Зависимость объемной пористости полилактида от степени деформации в этаноле в случае классического (1) и делокализованного (2) крейзинга.

Таким образом, на сегодняшний день описано достаточно много разнообразных методов создания пористой структуры в полилактиде, параметры которой можно варьировать в широком диапазоне, а именно, величина объемной пористости может достигать 90–95 об. %, а размер пор от 10 нм до сотен микрон. Морфология пор также различна и меняется от закрытого ячеистого типа до системы открытых и взаимопроникающих пор. Поскольку полилактид интересен именно как экологически безопасный и биоразлагаемый полимер, задачи управления процессами деструкции пористых материалов на его основе, обладающими различными структурно-морфологическими типами и параметрами пористой структуры, актуальны для их контролируемого разложения в зависимости от условий и целей использования.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА СКОРОСТЬ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЛАКТИДА

Пористые 3D-матрицы, волокна и пленки из полилактида и сополимеров на его основе представляют интерес в качестве материалов с контролируемыми сроками разложения, например для тканевой инженерии, как саморассасывающиеся хирургические шовные нити, оболочки для систем доставки лекарственных средств пролонгированного действия и т.п. Их разрушение обычно происходит в результате гидролитической деструкции сложноэфирных связей полимера во влажной среде. При этом продукты гидролиза представляют собой безопасные метаболиты, которые выводятся, не оказывая негативного влияния на организм и окружающую среду [64].

Знания особенностей гидролитического разложения полилактида и возможностей контроля за этими процессами важны для его промышленного производства и дальнейшего продвижения в области биомедицины [12]. Так, принято считать [127], что идеальная скорость разложения имплантата *in vivo* должна быть сопоставима или немного меньше скорости образования ткани. Например, после остеоинтеграции процесс формирования новой костной ткани и постепенной резорбции имплантата происходит в течение 0.5–1 года.

Деструкция может более интенсивно протекать либо на поверхности, либо в объеме материала, что определяется различными факторами: химическим и изомерным составом, молекулярно-массовыми характеристиками, наличием остаточного мономера, степенью ориентации и кристалличности полимера, морфологией и формой образца, а также условиями окружающей среды (рН, температура, влажность, присутствие ферментов, микроорганизмов и т.д.) [128]. При

поверхностном разрушении реакция гидролиза преимущественно происходит на границе полимерного материала со средой во внешней диффузионно-кинетической области. Образующиеся продукты деструкции являются водорастворимыми и легко удаляются из зоны реакции, что приводит к постепенному уменьшению массы (объема) полимера. Нужно сказать, что подобный процесс поддается контролю, а скорость и степень разрушения полимера прямо пропорциональна изменению площади поверхности образца.

Полилактид является гидрофобным полимером, и для него при протекании гидролиза ММ обычно уменьшается быстрее, чем масса образца. Это связано с тем, что продукты разложения с $M > 1 \times 10^3$ не растворяются в воде и остаются в объеме полимера. Следовательно, для материалов из полилактида более характерна объемная деструкция, когда реакция гидролиза сложноэфирных связей протекает одновременно во всем объеме (исключение составляет проведение гидролиза в сильноокислой при рН 2 или сильнощелочной среде при рН 12 и выше, когда процесс протекает преимущественно на поверхности). Причина заключается в автокаталитическом характере процесса, обусловленного невозможностью удаления продуктов деструкции – олигомеров молочной кислоты, концевые карбоксильные группы которых катализируют реакцию разрыва сложноэфирной связи. Установлено, что из-за медленной диффузии кислых продуктов деградации более толстые имплантаты разлагаются быстрее [129]. Подобный эффект был обнаружен при сравнении даже относительно тонких пленок из сополимера ПЛГ толщиной 10 и 100 мкм [130]. Важно отметить, что на начальных стадиях объемная деструкция носит вероятностный характер, часто зависит от скорости диффузии воды и доступности гидролитически активных центров, поэтому скорость разрушения полимерного материала в данном случае может изменяться неожиданным образом.

Для контроля над процессами деструкции полилактида используют различные подходы: гидрофилизацию поверхности материала, введение в объем гидрофильных наполнителей, в том числе наноразмерных, и ферментов, создание пористой структуры. В настоящем обзоре основное внимание будет уделено особенностям протекания гидролитического разложения и возможностям его контролируемого проведения в пористых материалах полилактида, полученных различными способами.

В работе [26] было показано, что значение M_w в непористом имплантате из сополимера ПЛГ за 8 недель выдерживания в деионизированной воде уменьшилось в 3 раза. В аналогичных по химическому составу материалах с порами 400–700 мкм,

полученных методом спекания микросфер, за тот же период величина M_w снизилась менее чем в 2 раза независимо от размера пор. В качестве основной причины подобных различий указывается именно накопление и невозможность удаления из непористого имплантата кислых продуктов деструкции полимера.

Таким образом, скорость деструкции зависит не только от концентрации доступных для молекул воды гидролитически активных сложноэфирных групп полимера (а, значит, от скорости транспорта воды в объем материала), но и от возможности и скорости диффузии продуктов гидролиза в окружающую среду. В связи с этим основными параметрами пористой структуры, влияющими на разложение, являются не только объемная пористость, размер пор и их морфология, но в большей степени однородность распределения пор по размерам и по объему образца полилактида, а также их взаимосвязанность и доступность окружающей среды. В работе [127] исследовали процесс разложения *in vitro* трехмерных пористых 3D-матриков из сополимера ПЛГ с пористостью 80–95% и размером пор 50–450 мкм в натрий-фосфатном буфере (PBS) при 37°C в течение 26 недель. Было обнаружено, что образцы с большим размером пор и меньшей пористостью разрушались быстрее, чем образцы с меньшим размером пор и более высокой пористостью. Это объясняли тем, что материалы, содержащие относительно небольшое количество крупных пор, имеют более толстые стенки и меньшую площадь поверхности, что приводило к подавлению диффузии продуктов разложения и автокаталитическому характеру деструкции. Необходимо отметить, что какие-либо значимые изменения массы или механических характеристик для подобных пористых 3D-матриков на основе полилактида [38] и его сополимеров ПЛГ [127] в результате выдерживания в растворе PBS при температуре 37°C, начинали происходить только через 8–12 недель. Отметим, что аналогичные сведения получены для матриков из волокон полилактида диаметром 600–700 мкм, полученных методом электроспиннинга [50].

С повышением температуры реакция гидролиза сложноэфирных связей полилактида ускоряется, однако сохраняется характер влияния пористости на этот процесс. В работе [131] исследовали деструкцию пористых образцов с близкой пористостью (90–92 об. %), но различным распределением пор по размерам, полученных методом вымывания водорастворимой добавки (хлорид натрия). Реакцию гидролиза осуществляли в деионизированной воде при 60°C. В данном случае было отмечено, что непористые пластины и каркасы с большим размером пор (300–500 мкм) разрушаются быстрее – уже через 28 дней они теряли свою целостность. Уменьшение размера пор

приводило к более медленной скорости потери массы образцами полилактида и изменению их структуры, и процесс продолжался примерно 49 дней. Наиболее устойчивыми к механическому разрушению оказались материалы с широким диапазоном размеров пор (90–500 мкм).

Более подробное исследование влияния геометрии и размера пор было проведено в работе [34]. Авторами описано поведение пористых каркасов из полилактида в среде, моделирующей внеклеточную жидкость организма, ионный состав которой близок к человеческой плазме крови, при температуре человеческого тела в течение 28 дней. Образцы были получены методом 3D-печати с использованием технологии быстрого прототипирования и содержали поры в виде сот, треугольной или квадратной формы с толщиной стенок 150, 250 и 350 мкм. Обнаружено, что через две недели в результате высаживания на стенках пор фосфатов кальция масса каркасов несколько увеличивалась, однако затем начинала падать в результате протекания процессов гидролитической деструкции. При этом наиболее интенсивно указанные процессы протекали в образцах с крупными порами треугольной формы (толщина стенок 150 мкм), а наименее интенсивно – в образцах с мелкими квадратными порами (толщина стенок 350 мкм). Симбатно этим процессам изменялась и прочность на сжатие, снижение которой для каркасов с крупными порами составляло более 20%, а с мелкими не превышало 6–8%. Исследование показало важность выбора оптимальных параметров пористой структуры каркасов, которые позволят не только сохранить их структурную стабильность и предотвратить преждевременную фрагментацию, но и смягчить вредное воздействие, вызванное снижением pH в процессе гидролитической деструкции.

Описанные примеры влияния пористой структуры с уровнем размера пор десятки–сотни микрометров, сформированных самыми различными методами (спекание, 3D-печать, травление, вспенивание), показали, что пористость действительно способствует переводу реакции гидролиза полилактида в неавтокаталитический режим и значительному снижению скорости деструкции таких материалов. Однако в работе [132] было обнаружено, что создание открыто-пористой структуры с наноразмерными порами (10–25 нм) и высоко развитой удельной поверхностью фибрилл ($75 \text{ м}^2/\text{см}^3$) по механизму крейзинга, напротив, ускоряет данный процесс. Связано это с ускорением разрыва химических связей при одновременном действии механического напряжения и гидролитически активной среды, а также благодаря высокой концентрации воды (20–30 мас. %), введенной в результате крейзинга в объем полимера, и доступных гидролитически активных сложноэфирных связей. Показано, что

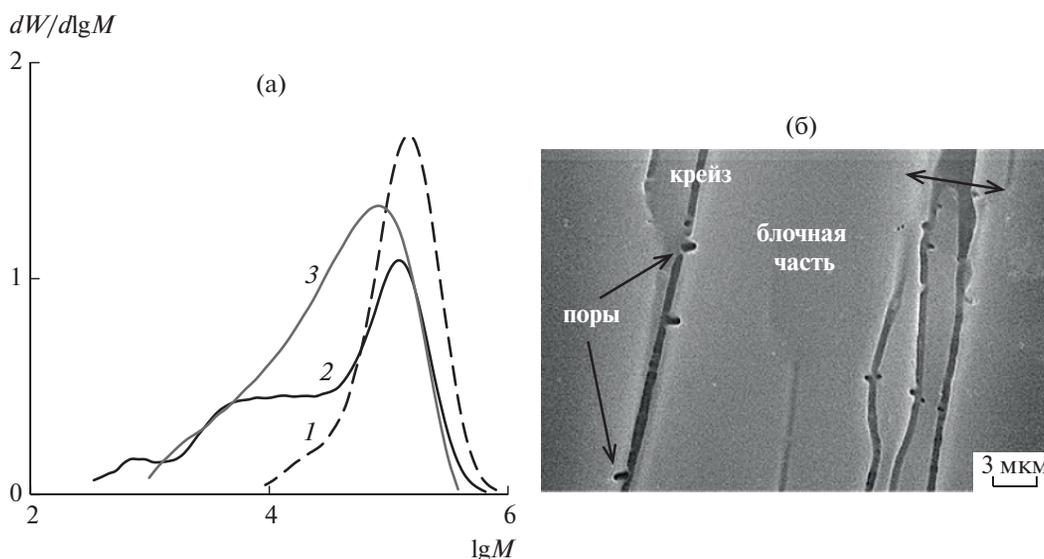


Рис. 10. Кривые молекулярно-массового распределения исходного полилактида (1), полилактида, деформированного на 80 (2) и 350% (3), после выдерживания в течение пяти недель в растворе PBS при 37°C (а), а также СЭМ-микрофотография поверхности образца, деформированного на 80% (б), после выдерживания в течение пяти недель в растворе PBS при 37°C [132].

в отличие от исходной непористой изотропной пленки полилактида, для которой не наблюдали каких-либо значимых изменений молекулярно-массовых характеристик при выдерживании в растворе PBS при 37°C за весь период эксперимента (6 недель), для пористых структурно-модифицированных по механизму крейзинга материалов уже через одну–три недели происходило снижение среднечисловой и средневесовой ММ в несколько раз и увеличение дисперсности до 4–5. Локализацию процессов гидролитического разложения можно изменять путем варьирования структуры, формируемой в процессе крейзинга. Например, для пленок с чередованием крейз и блочного полимера скорость деградации неодинакова по объему (наибольшая – на границе крейз–блочная непористая часть материала), что приводит к бимодальному характеру распределения ММ макромолекул в образцах (рис. 10а) и резкому их охрупчиванию через неделю выдерживания в PBS при 37°C. При этом рост пор, которые образуются в процессе деструкции, происходит вглубь блочного полимера (рис. 10б), что может указывать на ускоренное протекание деструкции в непористых частях образца, по-видимому, благодаря автокаталитическому характеру процесса. Для пленок полилактида, полностью перешедших в фибриллярно-пористую структуру при высоких степенях деформации (350%), с увеличением времени гидролитического разложения вид кривой ММР сохраняется (рис. 10а), но она постепенно смещается в область более низких ММ и становится шире. Для таких образцов процессы гидролитической деструкции протекают

достаточно однородно по всему объему, и изменения структурно-механических параметров менее резкие, например, после шести недель гидролиза подобные пленки сохраняют свою прочность на уровне 90 МПа.

Для теоретического моделирования влияния различных параметров пористой структуры на процесс гидролитической деструкции полилактида в литературе описано несколько подходов. В работе [133] использовали алгоритм клеточного автомата для демонстрации влияния пористости каркаса (80, 90 и 95 об. %) на скорость разложения. Результаты показали, что образец с самой высокой начальной пористостью к концу теоретического эксперимента имел наибольшую остаточную массу, ММ и концентрацию сложноэфирных групп, а также наименьшее количество высвобождаемых и оставшихся в каркасе молекул олигомеров. Это свидетельствует о более легкой и быстрой диффузии олигомеров во время деструкции. В то же время моделирование не выявило образования каких-либо дополнительных полых структур ни в одном из рассмотренных пористых каркасов во время гидролиза, что указывает на отсутствие в них автокаталитического ускорения процесса.

Тот же алгоритм клеточного автомата был использован для моделирования влияния геометрического размера каркаса полилактида с начальной пористостью 90 об. % на его поведение в процессе гидролитической деструкции [134]. Четыре пористых образца разного размера были созданы с помощью метода повторяющихся единиц. Рас-

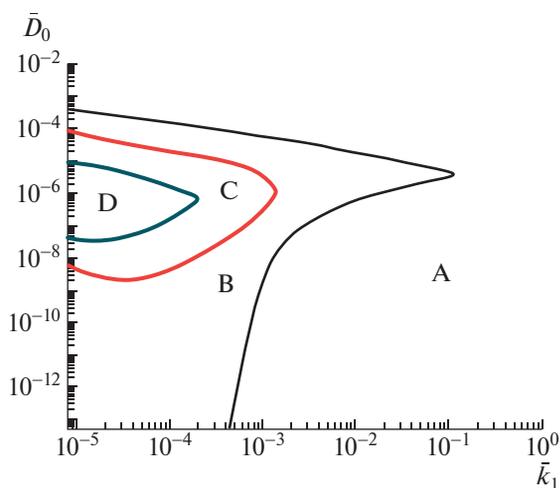


Рис. 11. Диаграммы для биоразлагаемых полиэфиров в широком диапазоне безразмерных коэффициентов диффузии и констант скорости некаталитического процесса разложения [135]. Пояснения в тексте.

чет показал, что потеря массы связана с геометрическим размером пористого каркаса и не зависит от ММ полимера. Это свидетельствует о том, что размерный эффект особенно важен при использовании образцов небольшого размера и с низкой пористостью.

В работе [135] рассматривалось влияние еще одного важного параметра пористой структуры, а именно, взаимосвязанность и открытость пор (доступность окружающей среды). Материалы с закрытыми порами ячеистого типа и с открыто-пористой взаимопроникающей структурой из полилактида и его сополимеров PLLГ разного состава были получены методом вспенивания сверхкритическим CO_2 в контролируемых условиях. Для теоретического описания процессов деструкции в таких материалах использовали модель реакция–диффузия, которая учитывает автокаталитический механизм гидролиза и диффузию образующихся олигомеров. Для полиэфиров с произвольно распределенными изолированными порами эффективный коэффициент диффузии олигомеров зависит от величины объемной пористости, а скорость их диффузии в порах намного выше, чем в блочной непористой части полимерной матрицы. Важно отметить, что пористость в процессе деградации и вымывания олигомеров постепенно возрастает, начиная с ранних стадий деградации, что было продемонстрировано методом акустической микроскопии в работе [136]. Для таких систем с порами ячеистого типа важно соотношение двух параметров: k_1 , представляющего собой отношение скорости реакции некаталитического гидролиза к автокаталитической реакции, и D_0 , который вычисляется как отношение скорости диффузии к скорости автоката-

литического гидролиза. На рис. 11 представлены диаграммы для биоразлагаемых полиэфиров в широком диапазоне безразмерных коэффициентов диффузии и констант скорости некаталитического процесса разложения. Для полимеров, находящихся в зоне А, эффект от создания пористой структуры на скорость разложения незначителен. Но для полиэфиров, находящихся в зоне D, формирование пор является хорошим способом замедлить деградацию. Для подобных полимеров деструкция вспененного образца происходит намного медленнее, чем массивного непористого материала.

Деградация открыто-пористых материалов в основном определяется толщиной стенок пор, через которые происходит наиболее медленная стадия диффузии олигомеров. В этом случае предполагается, что путь диффузии олигомеров проходит от центральной части стенок пор к их поверхности, и размер стенок пор и их распределение по размерам становятся ключевыми структурными параметрами. А именно, чем тоньше толщина стенки поры, тем быстрее происходит диффузия олигомерных продуктов гидролиза, отсутствует их накопление, что обуславливает протекание гидролиза в режиме более медленного некаталитического процесса. Так, расчеты предсказывают, что снижение величины среднечисловой ММ для матрикса с толщиной стенки 2.5 мкм составляет порядка 10% за 50 дней, в случае увеличения толщины стенки до 32.5 мкм уменьшение величины M_n может достигать 60%.

Таким образом, придание полилактиду пористой структуры действительно является эффективным инструментом, который позволяет процесс гидролитической деструкции полимера переводить в контролируемый и предсказуемый режим протекания с целью создания функциональных материалов с прогнозируемыми сроками разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время доля биоразлагаемых пластиков на мировом рынке чрезвычайно мала (порядка 1%), что связано с достаточно высокой их себестоимостью. Однако наблюдается тенденция к расширению этого рынка, и потенциал его огромен [137]. Основные области использования биопластиков включают как биомедицинские, так другие направления (например, в сельском хозяйстве, автомобилестроении, производстве игрушек, спортивного инвентаря и т.п.) [138, 139]. Наиболее частой сферой применения биоразлагаемых пластиков являются тара и упаковка для пищевых продуктов.

Из всего разнообразия биоразлагаемых материалов, которые сейчас производятся, полилак-

тид занимает особое место, благодаря оптимальному сочетанию цены и его физико-механических характеристик. На рынке биопластиков на него приходится более 10% объема всей выпускаемой продукции, что составляет ежегодно более 200 тыс. тонн [137]. По прогнозам, к 2023 г. количество выпускаемой продукции на основе полилактида удвоится. Модификация данного полимера за счет создания высокой пористости с контролируемой морфологией и размером пор существенно расширяет области потенциального использования материалов на его основе. Совершенствование методов создания пористой структуры за счет комбинации различных подходов с учетом экологических проблем – приоритетное направление развития биоразлагаемых полимеров. Работы последних десятилетий в основном направлены на создание нового поколения изделий медицинского назначения: рассасывающихся шовных нитей, раневых покрытий, дифференцированных в зависимости от типа раны и фазы раневого процесса, 3D-матриц для тканевой инженерии, полимерных имплантатов, систем контролируемого выделения лекарственных препаратов [140, 141]. В последнее время пористые каркасы на основе полилактида с контролируемым размером пор и степенью их взаимосвязанности предлагается рассматривать в качестве основы для моделирования раковых опухолей [142]. Эти системы перспективны для *in vitro* скрининга противоопухолевых препаратов с имитацией *in vivo* условий.

Четкий контроль морфологии пористых материалов из полилактида открывает новые возможности использовать их как основу изделий биомедицинского назначения и как первопарацетонные, микрофильтрационные и разделительные мембраны, сорбенты, “умную” упаковку и дышащие текстильные изделия, а также пенопласты. Материалы из полилактида с пористостью выше 90% и большим многообразием морфологических видов, благодаря своей гидрофобности, высокой пористости и капиллярным эффектам в комбинации с биodeградируемостью потенциально позиционируются как экосорбенты масел и нефтепродуктов [68, 98]. Достаточно интересно применение пористых мембран из полилактида в сельском хозяйстве в качестве покрытий для гранул удобрений с их контролируемым высвобождением [99].

В перспективе материалы на основе биоразлагаемых полимеров могут составить реальную конкуренцию крупнотоннажным пластмассам, полученным из нефтехимического сырья, и успешно заменять их. В этом направлении более жесткие экологические требования к производству материалов и их свойствам способствуют успешному продвижению биопластиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *d'Ambrières W.* // *Field Actions Sci. Reports.* 2019. V. 19. P. 12.
2. *Lebreton L., Andradý A.* // *Palgrave Commun.* 2019. V. 5. № 1. P. 1.
3. *Casalini T., Rossi F., Castrovinci A., Perale G.* // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2019. V. 7. P. 259.
4. *Korzhikov V.A., Vlakh E.G., Tennikova T.B.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2012. V. 54. № 8. P. 585.
5. *Shah Mohammadi M., Bureau M.N., Nazhat S.N.* // *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications.* Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 2014.
6. *Narayanan G., Vernekar V.N., Kuyinu E.L., Laurencin C.T.* // *Adv. Drug Delivery Revs.* 2016. V. 107. P. 247.
7. *Santoro M., Shah S.R., Walker J.L., Mikos A.G.* // *Adv. Drug Delivery Revs.* 2016. V. 107. P. 206.
8. *Donate R., Monzón M., Alemán-Domínguez M.E.* // *e-Polymers.* 2020. V. 20. № 1. P. 571.
9. *Wu D., Xu F., Sun B., Fu R., He H., Matyjaszewski K.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112 № 7. P. 3959.
10. *Yong X., Hu Q., Zhou E., Deng J., Wu Y.* // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5. P. 5072.
11. *Babaie E., Bhaduri S.B.* // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017. V. 4. № 1. P. 1.
12. *Abbasi N., Hamlet S., Love R.M., Nguyen N.-T.* // *J. Sci.: Adv. Mater. Devices.* 2020. V. 5. P. 1.
13. *Ambekar R., Kandasubramanian B.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 6163.
14. *Stucki M., Loepfe M., Stark W.J.* // *Adv. Eng. Mater.* 2017. V. 20. № 1. Art. 1700611.
15. *Santos-Rosales V., Iglesias-Mejuto A., García-González C.A.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 3. P. 533.
16. *Borden M., Attawia M., Khan Y., Laurencin C.T.* // *Biomaterials.* 2002. V. 23. № 2. P. 551.
17. *Shi X., Chen S., Zhou J., Yu H., Li L., Wu H.* // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. № 18. P. 3799.
18. *Huang W., Li X., Shi X., Lai C.* // *Biomater. Sci.* 2014. V. 2. № 9. P. 1145.
19. *Zhou W.Y., Lee S.H., Wang M., Cheung W.L., Ip W.Y.* // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2018. V. 19. № 7. P. 2535.
20. *Lee S. H., Zho W. Y., Wang M., Cheung W. L., Ip W.Y.* // *J. Biomimetics, Biomaterials Tissue Eng.* 2008. V. 1. P. 81.
21. *Duan B., Wang M.* // *MRS Bull.* 2011. V. 36. № 12. P. 998.
22. *Yeong W.-Y., Chua C.-K., Leong K.-F., Chandrasekaran M.* // *Trends Biotechnol.* 2004. V. 22. № 12. P. 643.
23. *Singh M., Sandhu B., Scurto A., Berkland C., Detamore M.S.* // *Acta Biomaterialia.* 2010. V. 6. № 1. P. 137.
24. *Bhamidipati M., Sridharan B., Scurto A.M., Detamore M.S.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2013. V. 33. № 8. P. 4892.

25. *Mazzoli A.* // *Med. Biol. Eng. Comput.* 2013. V. 51. № 3. P. 245.
26. *Borden M., Attawia M., Laurencin C.T.* // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. V. 63. № 3. P. 421.
27. *Gordeev E.G., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 12. P. 1507.
28. *Almeida C.R., Serra T., Oliveira M.I., Planell J.A., Barbosa M.A., Navarro M.* // *Acta Biomaterialia.* 2014. V. 10. № 2. P. 613.
29. *Wai-Yee Yeong, Chee-Kai Chua, Kah-Fai Leong* // *Trends in Biotechnology.* 2004. V. 22. № 12. P. 643.
30. *Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D.* // *Composites B.* 2017. V. 110. P. 442.
31. *Ventrici de Souza J., Liu Y., Wang S., Dörig P., Kuhl T.L., Frommer J., Liu G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 122. № 2. P. 956.
32. *Gregor A., Filová E., Novák M., Kronek J., Chlup H., Buzgo M., Blahnová V., Lukášová V., Bartoš M., Nečas A., Hošek J.* // *J. Biol. Eng.* 2017. V. 11. № 1. P. 31.
33. *Serra T., Planell J.A., Navarro M.* // *Acta Biomaterialia.* 2013. V. 9. № 3. P. 5521.
34. *Singh D., Babbar A., Jain V., Gupta D., Saxena S., Dwivedi V.* // *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 2019. V. 41. P. 121.
35. *Kowalczyk P., Trzaskowska P., Łojaszczyk I., Podgórski R., Ciach T.* // *Colloids Surf. B.* 2019. V. 179. P. 136.
36. *Liulan L., Li M., Zhou Q.* // *Polym. Sci., Ser. A.* 2019. V. 61. P. 855.
37. *Serra T., Mateos-Timoneda M.A., Planell J.A., Navarro M.* // *Organogenesis.* 2013. V. 9. № 4. P. 239.
38. *Rodrigues N., Benning M., Ferreira A.M., Dixon L., Dalgarno K.* // *Proc. CIRP.* 2016. V. 49. P. 33.
39. *Fairag R., Rosenzweig D.H., Ramirez-Garcialuna J.L., Weber M.H., Haglund L.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 17. P. 15306.
40. *Zhou C., Yang K., Wang K., Pei X., Dong Z., Hong Y., Zhang X.* // *Materials Design.* 2016. V. 109. P. 415.
41. *Malakhov S.N., Chvalun S.N.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 1364.
42. *Ding J., Zhang J., Li J., Li D., Xiao C., Xiao H., Yange H., Zhuanga X., Chen X.* // *Progr. Polym. Sci.* 2019. V. 90. P. 1.
43. *Katsanevakis E., Wen X., Zhang N.* // *Adv. Polym. Sci.* 2011. V. 246. P. 63.
44. *Leong M.F., Rasheed M.Z., Lim T.C., Chian K.S.* // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2009. V. 91. № 1. P. 231.
45. *Bhattarai D.P., Aguilar L.E., Park C.H., Kim C.S.* // *Membranes.* 2018. V. 8. P. 62.
46. *Afifi A.M., Nakajima H., Yamane H., Kimura Y., Nakano S.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2009. V. 294. № 10. P. 658.
47. *Li L., Hashaikeh R., Arafat H.A.* // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 436. P. 57.
48. *Badami A.S., Kreke M.R., Thompson M.S., Riffle J.S., Goldstein A.S.* // *Biomaterials.* 2006. V. 27. № 4. P. 596.
49. *Dasari A., Quirós J., Herrero B., Boltes K., García-Calvo E., Rosal R.* // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 405–406. P. 134.
50. *Hoveizi E., Nabiuni M., Parivar K., Rajabi-Zeleti S., Tavakol S.* // *Cell Biol. Int.* 2013. V. 38. № 1. P. 41.
51. *Santos L.G., Oliveira D.C., Santos M.S.L., Neves L.M.G., de Gaspi F.O.G., Mendonca F.A.S., Esquisatto M.A.M., Santos G.M.T., Mei L.H.I.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 7. P. 4694.
52. *Braghirolli D.I., Steffens D., Pranke P.* // *Drug Discovery Today.* 2014. V. 19. № 6. P. 743.
53. *Ramesh B., Cherian K.M., Fakoya A.O.J.* // *Methods Molec. Biol.* 2019. V. 2125. P. 119.
54. *Huang Ch., Thomas N.L.* // *Polym. Revs.* 2020. V. 60. № 4. P. 595.
55. *Zhang D., Jin X., Huang T., Zhang N., Qi X., Yang J., Wang Y.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 5073.
56. *Medeiros E.L.G., Braz A.L., Porto I.J., Menner A., Bismarck A., Boccaccini A.R., Lepry W.C., Nazhat Sh.N., Medeiros E.S., Blaker J.J.* // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. V. 2. № 9. P. 1442.
57. *Prasad A., Sankar M.R., Katiyar V.* // *Materials Today: Proc.* 2017. V. 4. P. 2. P. 898.
58. *Ma P.X., Choi J.-W.* // *Tissue Eng.* 2001. V. 7. № 1. P. 23.
59. *Hou Q., Grijpma D.W., Feijen J.* // *Biomaterials.* 2003. V. 24. № 11. P. 1937.
60. *Mikos A.G., Thorsen A.J., Czerwonka L.A., Bao Y., Langer R., Winslow D.N., Vacanti J.P.* // *Polymer.* 1994. V. 35. № 5. P. 1068.
61. *Mao D., Li Q., Li D., Chen Y., Chen X., Xu X.* // *Mater. Design.* 2018. V. 142. P. 1.
62. *Chen V.J., Ma P.X.* // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 11. P. 2065.
63. *Zorin I.M., Zorina N.A., Bilibin A.Y.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2010. V. 52. № 2. P. 150.
64. *Guo Z., Yang C., Zhou Z., Chen S., Li F.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 54. P. 34063.
65. *Yao D., Zhang W., Zhou J.G.* // *Biomacromolecules.* 2009. V. 10. № 5. P. 1282.
66. *Esquirol A.-L., Sarazin P., Virgilio N.* // *Macromolecules.* 2014. V. 47. № 9. P. 3068.
67. *Sarazin P., Roy X., Favis B.D.* // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 28. P. 5965.
68. *Sun X.-R., Cao Z.-Q., Bao R.-Y., Liu Z., Xie B.-H., Yang M.-B., Yang W.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 9. P. 8334.
69. *Nofar M., Ameli A., Park C.B.* // *Mater. Design.* 2015. V. 83. P. 413.
70. *Заленугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Мишин В.С., Глухан Е.Н., Чернышова И.В., Королев В.Л.* // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика.* 2007. Т. 2. № 1. С. 61.
71. *García-González C.A., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C.* // *Bioconjugate Chem.* 2017. V. 26. № 7. P. 1159.
72. *Reignier J., Gendron R., Champagne M.F.* // *Cellular Polymers.* 2007. V. 26. № 2. P. 83.
73. *White L.J., Hutter V., Tai H., Howdle S.M., Shakesheff K.M.* // *Acta Biomater.* 2012. V. 8. № 1. P. 61.
74. *Kuang T., Chen F., Chang L., Zhao Y., Fu D., Gong X., Peng X.* // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 307. P. 1017.

75. *Kiran E.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2010. V. 54. № 3. P. 296.
76. *Ju J., Peng X., Huang K., Li L., Liu X., Chitrakar C., Chang L., Gu Zh., Kuang T.* // *Polymer*. 2019. V. 180. Art. 121707.
77. *Nofar M., Park C.B.* *Poly lactide Foams: Fundamentals, Manufacturing, and Applications*. Oxford, Cambridge: William Andrew, 2018.
78. *Shibryaeva L.S., Krasheninnikov V.G., Gorshenev V.N.* // *Polym. Sci. Ser. A*. 2019. V. 61. № 2. P. 162.
79. *Nam Y.S., Yoon J.J., Park T.G.* // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. V. 53. № 1. P. 1.
80. *Julien J.-M., Bénézet J.-C., Lafranche E., Quantin J.-C., Bergeret A., Lacrampe M.-F., Krawczak P.* // *Polymer*. 2012. V. 53. № 25. P. 5885.
81. *Punet X., Levato R., Bataille I., Letourneur D., Engel E., Mateos-Timoneda M.A.* // *Polymer*. 2017. V. 113. P. 81.
82. *Gay S., Lefebvre G., Bonnin M., Nottelet B., Boury F., Gibaud A., Calvignac B.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 136. P. 123.
83. *Önder Ö.C., Yilgör E., Yilgör I.* // *Polymer*. 2016. V. 107. P. 240.
84. *Rezabeigi E., Wood-Adams P.M., Drew R.A.L.* // *Polymer*. 2014. V. 55. № 14. P. 3100.
85. *Rezabeigi E., Wood-Adams P.M., Drew R.A.L.* // *Polymer*. 2014. V. 55. № 26. P. 6743.
86. *Schugens C., Maquet V., Grandfils C., Jerome R., Teyssie P.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 6. P. 1027.
87. *Maquet V., Blacher S., Pirard R., Pirard J.-P., Jérôme R.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 26. P. 10463.
88. *Grigoriev T.E., Bukharova T.B., Vasilyev A.V., Leonov G.E., Zagoskin Y.D., Kuznetsova V.S., Gomzyak V.I., Salikhova D.I., Galitsyna E.V., Makhnach O.V., Tokaev K.V., Chvalun S.N., Goldshtein D.V., Kulakov A.A., Paltsev M.A.* // *BioNanoSci*. 2018. V. 8. P. 977.
89. *Загоскин Ю.Д., Григорьев Т.Е., Крашенинников С.В., Куведва Е.В., Губарева Е.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н.* // Докл. РАН. 2019. Т. 486. № 4. С. 433.
90. *Yang F., Qu X., Cui W., Bei J., Yu F., Lu S., Wang S.* // *Biomaterials*. 2006. V. 27. № 28. P. 4923.
91. *Lombardo M.E., Carfi Pavia F., Vitrano I., Ghersi G., Brucato V., Rosei F., La Carrubba V.* // *Tissue and Cell*. 2019. V. 58. P. 33.
92. *Севастьянов В.И., Григорьев А.М., Басок Ю.Б., Кирсанова Л.А., Василец В.Н., Малкова А.П., Духина Г.А., Григорьев Т.Е., Загоскин Ю.Д., Токаев К.В., Токаев Т.К.* // Вестн. трансплантологии и искусственных органов. 2018. Т. 20. № 2. С. 82.
93. *Vasilyev A.V., Kuznetsova V.S., Bukharova T.B., Grigoriev T.E., Zagoskin Yu.D., Galitsina E.V., Fatkhudinova N.L., Babichenko I.I., Chvalun S.N., Goldstein D.V., Kulakov A.A.* // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020. V. 421. № 5. Art. 052035
94. *Aubert J.H., Clough R.L.* // *Polymer*. 1985. V. 26. № 13. P. 2047.
95. *Hua F.J., Park T.G., Lee D.S.* // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 1911.
96. *Yang F., Murugan R., Ramakrishna S., Wang X., Ma Y.-X., Wang S.* // *Biomaterials*. 2004. V. 25. № 10. P. 1891.
97. *Phaechamud T., Chitrattha S.* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 61. P. 744.
98. *Yin G., Zhao D., Zhang L., Ren Y., Ji S., Tang H., Zhou Z., Li Q.* // *Chem. Eng. J*. 2016. V. 302. P. 1.
99. *Wang X., Zhang X., Han X., Liu K., Xu C., Hu X., Jin Z.* // *J. Appl. Polym. Sci*. 2020. V. 138. № 2. Art. 49649.
100. *Liu Q., Zhang P., Na B., Lv R., Tian R.* // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 44. P. 25620.
101. *Gao A., Liu F., Shi H., Xue L.* // *J. Membr. Sci*. 2015. V. 478. P. 96.
102. *Tsivintzelis I., Marras S.I., Zuburtikudis I., Panayiotou C.* // *Polymer*. 2007. V. 48. № 21. P. 6311.
103. *Sattar M., Hayeeye F., Chinpa W., Sirichote O.* // *J. Environment. Chem. Eng*. 2017. V. 5. № 4. P. 3780.
104. *Galiano F., Ghanim A.H., Rashid K.T., Marino T., Simone S., Alsahy Q.F., Figoli A.* // *Clean Technol. Environmental Policy*. 2018. V. 21. P. 109.
105. *Salerno A., Domingo C.* // *Microporous Mesoporous Mater*. 2014. V. 184. P. 162.
106. *Tsivintzelis I., Pavlidou E., Panayiotou C.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2007. V. 40. № 2. P. 317.
107. *Pawlak A., Galeski A., Rozanski A.* // *Progr. Polym. Sci*. 2014. V. 39. № 5. P. 921.
108. *Crazing in Polymers* / Ed. by *H.H. Kausch*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1990.
109. *Michler G.H., Baltá-Calleja F.J.* // *Nano- and Micro-mechanics of Polymers*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2012.
110. *Farah S., Anderson D.G., Langer R.* // *Adv. Drug Delivery Revs*. 2016. V. 107. P. 367.
111. *Wu S.* // *Polym. Eng. Sci*. 1990. V. 30. № 13. P. 753.
112. *Guo Y., Peng S., Wang Q., Song X., Li C., Xia L., Wu H., Guo S.* // *Industr. Eng. Chem. Res*. 2020. V. 59. № 26. P. 12096.
113. *Cheng J., Li H., Cao Zh., Wu D., Liu Ch., Pu H.* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. V. 95. P. 292.
114. *Bitinis N., Sanz A., Nogales A., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A., Ezquerro T.A.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 8990.
115. *Wang Y., Li K., Zhao X., Tekinalp H., Li T., Ozcan S.* // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 11. P. 4568.
116. *Chen B.-K., Wu T.-Y., Chang Y.-M., Chen A.F.* // *Chem. Eng. J*. 2013. V. 215.
117. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* *Solvent Crazing of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
118. *Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L.* // *Eur. Polym. J*. 2018. V. 100. P. 233.
119. *Hatada K., Fox R.B., Kahovec J., Marechal E., Mita I., Shibaev V.* // *Pure Appl. Chem*. 1996. V. 68. P. 2313.
120. *Трофимчук Е.С., Мальцев Д.К., Седуш Н.Г., Ефимов А.В., Никонорова Н.И., Гроховская Т.Е., Чвалун С.Н., Волынский А.Л., Bakeev Н.Ф.* // Докл. РАН. Физика. 2014. Т. 459. № 6. С. 689.
121. *Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Grokhovskaya T.E., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Sedush N.G., Dorovantovskii P.V., Ivanova O.A., Rukhlya E.G., Volynskii A.L., Chvalun S.N.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 39. P. 34325.

122. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Efimov A.V., Khavpachev M.A., Volynskii A.L. // Polymer. 2018. V. 142. P. 43.
123. Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Moskvina M.A., Ivanova O.A., Nikonorova N.I., Zezin S.B., Bakirov A.V., Volynskii A.L. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 5. P. 845.
124. Khavpachev M., Trofimchuk E., Nikonorova N., Garina E., Moskvina M., Efimov A., Demina V., Bakirov A., Sedush N., Potselev V., Cherdyntseva T., Chvalun S. // Macromol. Mater. Eng. 2020. V. 305. № 7. Art. 2000163.
125. Trofimchuk E.S., Moskvina M.A., Ivanova O.A., Potselev V.V., Demina V.A., Nikonorova N.I., Bakirov A.V., Sedush N.G., Chvalun S.N. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 171.
126. Fadeeva I., Trofimchuk E., Giretova M., Mal'tsev D., Nikonorova N., Fomin A., Rau J., Medvecky L., Barinov S. // Biomed. Phys. Eng. Express. 2015. V. 1. № 4. Art. 045011.
127. Wu L., Ding J. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. V. 75. P. 767.
128. Gorrasi G., Pantani R. // Adv. Polym. Sci. 2018. V. 279. P. 119.
129. Grizzi I., Garreau H., Li S., Vert M. // Biomaterials. 1995. V. 16. P. 305.
130. Lu L., Garcia C.A., Mikos A.G. // J. Biomed. Mater. Res. 1999. V. 46. P. 236.
131. Odelius K., Höglund A., Kumar S., Hakkarainen M., Ghosh A.K., Bhatnagar N., Albertsson A.-Ch. // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 4. P. 1250.
132. Trofimchuk E.S., Moskvina M.A., Nikonorova N.I., Efimov A.V., Garina E.S., Grokhovskaya T.E., Ivanova O.A., Bakirov A.V., Sedush N.G., Chvalun S.N. // Eur. Polym. J. 2020. V. 139. Art. 110000.
133. Chao G., Xiaobo Sh., Chenglin Ch., Yinsheng D., Yuepu P., Pinghua L. // Mater. Sci. Eng. C. 2009. V. 29. № 6. P. 1950.
134. Guo Ch., Sheng X., Chu Ch., Dong Y. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 311–313. P. 1741.
135. Song C., Zhang J., Cen L., Xi Z., Zhao L., Yuan W. // Industr. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 33. P. 14806.
136. Morokov E.S., Demina V.A., Sedush N.G., Kalinin K.T., Khramtsova E.A., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Grigoriev T.E., Levin V.M., Chvalun S.N. // Acta Biomater. 2020. V. 109. P. 61.
137. Bioplastics market data 2018. Report. European Bioplastics, nova-Institute (Hürth, Germany). https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2016/02/Report_Bioplastics-Market-Data_2018.pdf
138. Jamshidian M., Tehrani E.A., Jacquot M., Desorby S. // Comprehensive Revs Food Sci. Food Safety. 2010. V. 9. № 5. P. 552.
139. Rogovina S.Z. // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 62.
140. Agwuncha S.C., Sadiku E.R., Ibrahim I.D., Aderibigbe B.A., Owonubi S.J., Agboola O., Babul Reddy A., Bandla M., Varaprasad K., Bayode B.L., Ray S.S. // Handbook of Composites from Renewable Materials. 2017. V. 8. P. 135.
141. Singhvi M., Zinjarde S., Gokhale D. // J. Appl. Microbiol. 2019. V. 127. № 6. P. 1612.
142. Lomardo M.E., Pavia F.C. // Tissue Cell. 2019. V. 58. P. 33.

УДК 541.64:547.995.1

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИЛАКТИДА: ОТ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛАСТИКОВ ДО ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

© 2021 г. Т. С. Демина^{а,*}, Т. А. Аكوпова^а, А. Н. Зеленецкий^а

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

*e-mail: detans@gmail.com

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 21.06.2021 г.

Переход к “зеленой” химии и биodeградируемым полимерам является логичным этапом в развитии современной химической науки и технологии. В рамках настоящего обзора сравниваются преимущества, недостатки и возможности применения биodeградируемых полимеров синтетического и природного происхождения на примере полилактида и хитозана как традиционных представителей этих классов полимеров, а также оцениваются возможности их комбинирования путем получения композиционных материалов или сополимеров. Механохимический подход к синтезу привитых сополимеров хитозана с олиго-/полилактидами рассмотрен более подробно.

DOI: 10.31857/S2308114721020023

Современная химическая промышленность нацелена на переход к рациональному природопользованию, “зеленой” химии и к биodeградируемым или перерабатываемым материалам. С учетом инертности крупнотоннажного производства и необходимости замены оборудования более дорогим на первом (возможно, переходном) этапе представляется рациональным искать методы и подходы к регулированию срока службы уже используемых крупнотоннажных полимеров и их эффективной переработке, но будущее, скорее всего, принадлежит биodeградируемым полимерам. Как минимум, их доля в общем производстве полимеров должна со временем увеличиваться. Среди доступных биodeградируемых полимеров можно выделить синтетические сложные полиэфиры и природные полисахариды. Один из наиболее известных и перспективных сложных полиэфиров – полилактид (полимолочная кислота), а среди полисахаридов можно выделить хитозан – продукт деацетилирования природного хитина, который является вторым по распространенности после целлюлозы полисахаридом и обладает набором перспективных свойств. Настоящий обзор призван оценить возможности применения указанных выше полимеров в различных областях и способы их комбинирования для создания биodeградируемых материалов с широким набором функциональных свойств и с использованием современных технологий формования изделий.

ПОЛИЛАКТИД: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Согласно обзору Grand View Research, опубликованному в марте этого года, производство полилактида имеет устойчивый рост во всех областях его применения, таких как упаковочная, текстильная, транспортная, сельскохозяйственная и другие отрасли промышленности. Производству, модифицированию и использованию материалов из полилактида посвящен ряд статей, обзоров и книг [1–7]. В рамках настоящего обзора мы только обозначим ключевые с нашей точки зрения моменты, которые связаны с получением, свойствами и применением материалов из полилактида. Значительным преимуществом полилактида является возможность получения молочной кислоты для его производства ферментативным способом, что увеличивает экологические перспективы данного полимера [1, 8, 9]. При этом возможно получение как *L(+)*-, так и *D(-)*-молочной кислот. Синтез полилактида из различных стереоизомеров позволяет получать полимеры с различной стереорегулярностью и, соответственно, свойствами. Поликонденсация молочной кислоты приводит в основном к синтезу низкомолекулярных олигомеров, которые в дальнейшем используют для синтеза циклического димера молочной кислоты – лактида. Полимеризация лактида с раскрытием цикла приводит к получению высокомолекулярного полилактида.

Использование катализаторов, азеотропных растворителей и дополимеризации также позволяет осуществлять синтез высокомолекулярного полилактида ($M \geq 3 \times 10^5$) непосредственно из молочной кислоты [10]. Совершенствование технологий синтеза полилактида дает возможность наращивать его производство и снижать стоимость.

Аморфно-кристаллический поли(*L,L*-лактид) применяют более широко по сравнению с аморфным *D,L*-изомером, что связано с возможностью получения прочных материалов с достаточно длительным сроком службы, который может составлять несколько лет и варьироваться в широких пределах в зависимости от структуры материала и условий деградации. Способность к кристаллизации целенаправлено подавляют для придания материалам из полилактида пластичности, отсутствие которой при использовании образцов с высокой степенью кристалличности ограничивает переработку полимера и применение материалов на его основе. Это важно, например, если полилактид предназначен для использования в аддитивных технологиях или для получения материалов с меньшим сроком службы [11]. С технологической точки зрения наиболее простым и эффективным способом является введение пластификаторов (мономеры/олигомеры полилактида, глицерин, ПЭГ и т.п.). Для решения биомедицинских задач в большинстве случаев нужны биodeградируемые материалы (от саморассасывающихся шовных материалов до матриц для тканевой инженерии) со сроком службы до нескольких месяцев, что достигается использованием аморфного поли(*L,D*-лактида) и его сополимеров с полигликолидом или поликапролактоном. Разнообразие путей синтеза полилактида, возможность регулирования его энантиомерного состава и ММ определяют большой набор полимеров и олигомеров лактида, пригодных для получения материалов различного назначения.

Успешное использование полилактида для формирования материалов на его основе связано также с доступностью технологий его переработки. Будучи термопластом с температурой стеклования $\sim 60^\circ\text{C}$ и температурой плавления $\sim 160^\circ\text{C}$ (в случае *L,L*- или *D,D*-полилактида) полилактид подходит для большинства расплавных технологий: литье под давлением, экструзионно-раздувное формование, 3D-печать и т.п. Для специфических методов аддитивных технологий может потребоваться синтез полилактида с дополнительно введенными функциональными группами [12].

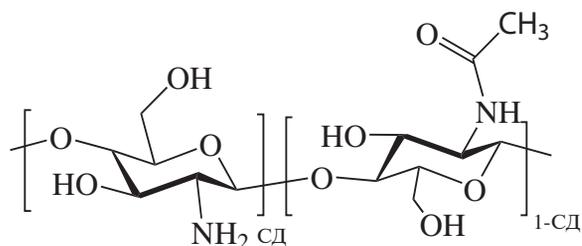
К недостаткам изделий из полилактида можно отнести их относительно низкую температуру стеклования, что не совсем удобно, например, для производства материалов для упаковок [13]. При использовании полилактида в медицине воз-

никает другая проблема: инертность его поверхности, что приводит к плохой адгезии животных клеток при их культивировании *in vitro* или при имплантации материала из полилактида в организм *in vivo* [14]. Тем не менее, материалы из полилактида широко применяют в медицине в качестве средств адресной и/или пролонгированной доставки лекарственных веществ [15–18], микро-/нановолокнистых материалов [19–21], матриц для тканевой инженерии [11, 21–23]. Современные функциональные материалы на основе полилактида в большинстве случаев являются композиционными [24–28].

ХИТОЗАН: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ

У биodeградируемых природных полимеров, в том числе полисахаридов, есть ряд достоинств, которые определяют их важное место в полимерной промышленности. Помимо их природного происхождения и способности к биodeградации немаловажно, что многие полисахариды являются продуктами переработки отходов, поэтому их использование в полной мере можно отнести к категории рационального природопользования. Например, тонны хитина, второго после целлюлозы по распространенности в природе полисахарида, находящегося в наибольшем количестве в составе экзоскелетов членистоногих, выбрасывают в море без переработки после вылова ракообразных [29–32].

Хитин — поли(*N*-ацетилглюкозамин) — ограниченно растворим в концентрированных неорганических кислотах и в некоторых смешанных органических растворителях, что лимитирует его применение. В продукте его деацетилирования — хитозане содержится не менее 60% звеньев с первичной аминогруппой, и потому он хорошо растворяется в разбавленных водных растворах одноосновных органических и неорганических кислот [33, 34]. В промышленности хитозан получают путем щелочного деацетилирования хитина, в гетерогенных условиях 50%-ным раствором NaOH при $70\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 10 ч и более [29]. Степень деацетилирования 0.75 достаточна для получения хитозана с высокой растворимостью, хотя многократным щелочным деацетилированием хитина получены образцы со степенью деацетилирования (СД) 0.99.



Механохимический подход, основанный на твердофазном реакционном смешении хитина со щелочью в одностадийном экструзионном процессе, позволяет получить хитозан со степенью деацетилирования ≥ 0.9 при пятикратном мольном избытке едкого натра, что существенно ниже используемого в традиционных суспензионных процессах. Продолжительность синтеза при этом сокращается от часов до нескольких минут, что определяет высокие экономические и экологические показатели такого процесса [35, 36]. Хитозан, деацетилированный твердофазным методом, обладает более низкой ММ ($\sim 10^5$).

Структура макромолекул хитозана (количество остаточных звеньев хитина и их распределение по цепи), как и их ММ, может варьироваться в широких пределах, но в отличие от полилактида ее достаточно сложно контролировать, поскольку она является результатом не целенаправленного синтеза, а характеристик исходного хитина, условий его выделения из природного сырья и последующего деацетилирования [30]. Мольное содержание основных звеньев хитозана (глюкозамин) характеризуется степенью деацетилирования и, как и ММ, существенно влияет на свойства хитозана [29]. Содержание и распределение по основной цепи остаточных звеньев N-ацетилглюкозамина определяет не только растворимость хитозана в водных средах, физико-химические свойства, в том числе степень кристалличности, но и такие характеристики, как бактерицидная, бактериостатическая, антивирусная активность, скорость ферментативного гидролиза и т.д. [37–40]. Степень кристалличности и тип кристаллической фракции хитозана также зависят от источника выделения и способа получения полисахарида, ММ и степени деацетилирования. Макромолекулы хитозана образуют прочную систему внутри- и межмолекулярных водородных связей, придающих жесткость полимерной цепи; это приводит к тому, что их температура плавления превышает температуру разложения. Следовательно, формирование материалов на основе хитозана возможно только из его растворов. Протонированный хитозан в отличие от хитозана в форме свободного основания растворяется в воде, но при значении рН среды около 6.0–6.5 полимер начинает осаждаться. Известны соли хитозана и муравьиной, уксусной, моно-, ди-, трихлоруксусной, соляной, азотной и других одноосновных кислот.

К областям применения хитозана относятся экология, процессы водоподготовки, сельское хозяйство. Это объясняется его высокой сорбционной способностью по отношению к активным радикалам, ионам тяжелых металлов и т.д. [41–46]. Бактериостатическая активность хитозана определяет интерес к нему при производстве упаковок [32, 37, 39, 47–49]. Но наиболее широко в

литературе представлены работы по использованию хитозана в биомедицине в качестве компонентов систем доставки и/или пролонгированного выделения лекарств, перевязочных материалов или матриц для тканевой инженерии [40, 50–62]. На практике применение хитозана лимитируется проблемами его стандартизации и низкой гемосовместимостью, что не препятствует возможности его использования в качестве перевязочных материалов, но не позволяет применять в качестве имплантов [63, 64]. Биodeградация хитозана *in vivo* за счет ферментативного гидролиза лизоцимом, неспецифическим протеолитическим ферментом, присутствующим во всех тканях организма, а также хорошая биосовместимость объясняет неослабевающий интерес к нему со стороны биомедицины. Хитозан обладает хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами, успешно применяется для формирования гидрогелей различной морфологии, микро-/наноразмерных частиц и т.п. [54, 65–71]. Как и в случае с полилактидом, предпринимаются значительные усилия по регулированию и улучшению свойств хитозансодержащих материалов за счет комбинации хитозана с другими компонентами или модифицирования химической структуры [72]. В последнем случае получают его производные или сополимеры, используя как гидроксильные, так и аминные группы в качестве реакционных центров [36, 73–82].

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ХИТОЗАНА

В литературе представлен значительный ряд работ, посвященных композиционным материалам на основе полилактида и хитозана. Оба полимера признаны перспективными кандидатами для создания биodeградируемых материалов, удачно сочетающих свойства синтетических и природных компонентов. Базовая идея заключается в том, что полилактид удобен с технологической точки зрения, а материалы на его основе имеют высокие деформационно-прочностные характеристики, но высокая гидрофобность и, как следствие, длительность гидролиза в окружающей среде и в организме и низкая адгезия к клеточным культурам ограничивает его применение для решения экологических (создание биоразлагаемых материалов) и медицинских (матрицы для тканевой инженерии) задач, что может возместить хитозан при комбинировании этих полимеров в одном изделии.

В случае применения материала для повышения его биосовместимости часто ограничиваются нанесением покрытия из хитозана на изделие из полилактида. Однако использование материалов из полилактида в качестве имплантов для регенеративной медицины практически всегда требует

модифицирования их поверхности перед нанесением биоактивных покрытий. Его можно проводить различными методами, в том числе путем лазерного и γ -излучения, обработки в плазме [83, 84]. Вторым подходом является простое смешение хитозана с полилактидом [85–90].

СОПОЛИМЕРЫ ХИТОЗАНА С ПОЛИЛАКТИДОМ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Совместить оба компонента в условиях расплава затруднительно из-за неплавкости хитозана, поэтому их смешение в расплаве приводит к получению неоднородного композиционного материала, в котором частицы хитозана остаются неизменными по размеру (не менее 5 мкм), и доля привитой фракции минимальна [91]. Комбинация преимуществ полилактида и хитозана в одной макромолекуле может обеспечить получение однородных материалов с набором ценных свойств и расширяемыми способностями к формованию и переработке. Проведение реакций в растворах позволяет получить привитые сополимеры хитозана с олиголактидами, но это требует проведения процесса в несколько стадий с выделением промежуточных продуктов и использованием растворителей и катализаторов процессов (изоционаты, дилауринат дибутиллолова, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, SnCl_4 , LiCl и т.д.). При этом достигаемая степень полимеризации привитых фрагментов олиголактида невысока [92–98]. Ультразвуковое воздействие было исследовано для получения привитых сополимеров хитозана с олиголактидом, и опубликованные авторами результаты представляются перспективными [99]. Экологические перспективы и общая производительность таких подходов на данном этапе развития недостаточны для масштабирования процессов получения материалов на основе синтезированных сополимеров.

В рамках нашего обзора мы считаем целесообразным более подробно остановиться на механохимическом подходе к получению привитых сополимеров хитозана с олиго-/полилактидами. Твердофазное реакционное смешение в двухшнековом экструдере позволяет с высокой производительностью получать сополимеры хитозана, содержащие фрагменты олиго-/полилактида различной длины и стереохимического состава, без применения катализаторов и растворителей. Во-первых, такой метод модифицирования хитозана экологически более чистый; во-вторых, возможность избежать применения катализаторов и растворителей на стадии синтеза делает такие сополимеры более безопасными с точки зрения дальнейшего применения в биомедицине; в-третьих, производительность метода обеспечивает переход к промышленным масштабам производства и

предоставляет достаточное количество сополимеров для получения материалов на их основе.

Прививку олигомерных цепей *D,L*-лактида на хитозан проводили методом твердофазного синтеза путем соэкструдирования твердых смесей хитозана и *D,L*-лактида при различных соотношениях компонентов и температуре (90°C) ниже интервала плавления *D,L*-лактида ($120\text{--}125^\circ\text{C}$) в опытно-промышленном двухшнековом экструдере [100]. Несмотря на наличие как минимум трех точек возможного присоединения лактида к основной цепи хитозана, взаимодействие функциональных групп полисахарида с лактидом проходит по пути *N*-ацилирования, что является прямым следствием различия в нуклеофильности гидроксильных и аминогрупп хитозана в отсутствие катализа (рис. 1). Исследование продуктов реакционного смешения с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии показало, что степень замещения аминогрупп хитозана варьируется от 0.19 до 0.41, а степень полимеризации привитых цепей олиго(*D,L*-лактида) достигает 10; этого оказалось достаточно для придания хитозану сродства к органическим растворителям, развившемуся в набухании образцов в хлороформе — традиционном для полилактида растворителе, в котором исходный хитозан даже не набухает. Гидрофобизация хитозана за счет прививки фрагментов олиголактида привела к проявлению сополимерами амфифильных свойств и обеспечила возможность их использования в качестве эмульгаторов при производстве микрочастиц из полилактида методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода с высоким выходом и гомогенной морфологией поверхности [100]. Тем не менее, сополимеры в основном обладают базовыми свойствами хитозана и пригодны для получения материалов по соответствующим растворным технологиям. Методом лиофилизации растворов образцов в уксусной кислоте и последующей термической обработки были получены макропористые гидрогели, обладающие высокой по сравнению с исходным хитозаном скоростью ферментативного гидролиза и хорошей биосовместимостью [101]. Макропористые гидрогели с заранее заданной внутренней структурой получены из растворов сополимеров методом двухфотонной лазерной стереолитографии [102].

Сополимеры хитозана с большей длиной привитых цепей олиголактида получали твердофазным соэкструдированием хитозана с олиголактидами ($M = 5 \times 10^3$) [103]. В данном случае взаимодействие компонентов реакционного смешения может протекать несколькими путями. Так, реакции могут проходить с участием концевых групп олиголактида и приводить к ацилированию аминогрупп хитозана концевыми карбоксильными группами олиголактида или к этерификации концевых карбоксильных групп олиголактидов гид-

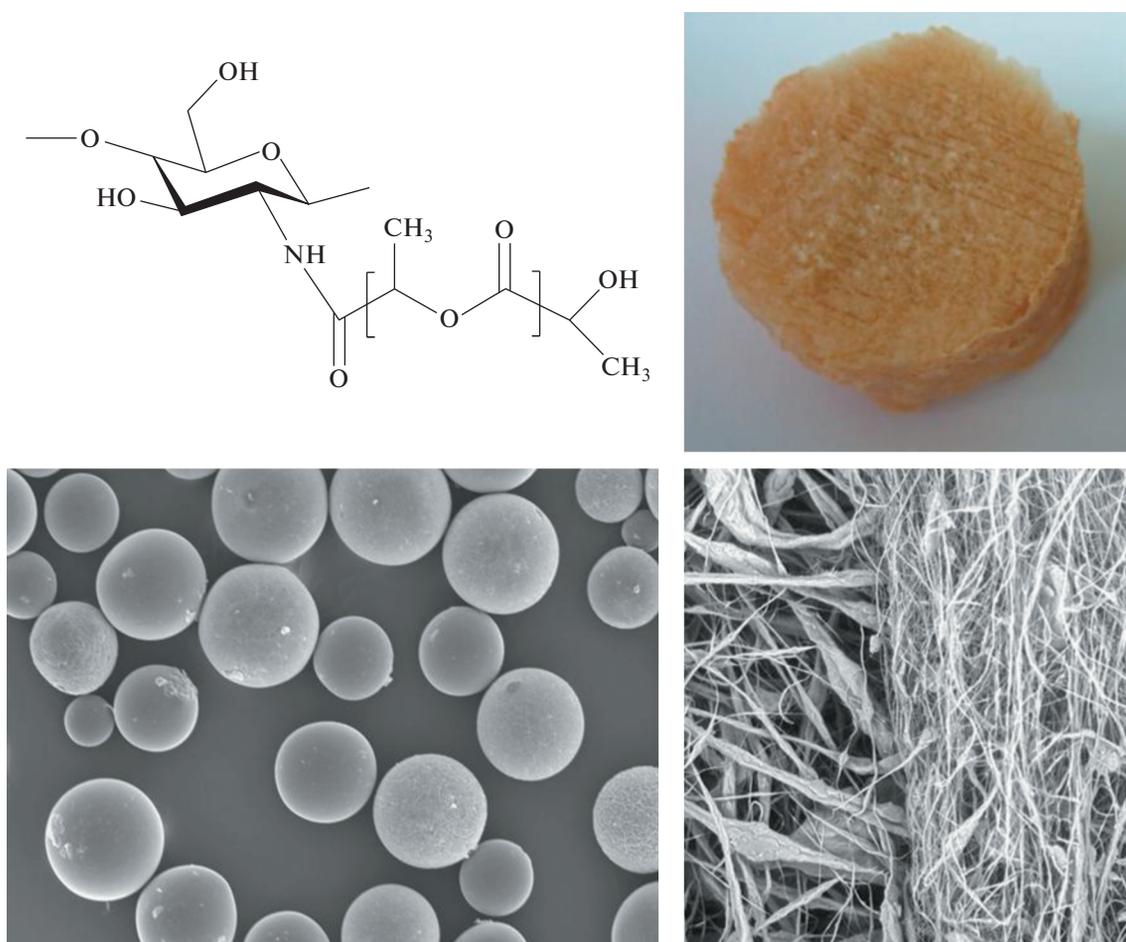


Рис. 1. Химическая структура элементарного звена и материалы на основе сополимеров хитозана с олиго/полиэфирами.

роксильными группами хитозана. Однако, принимая во внимание достаточно высокую степень полимеризации исходного олиголактоида (~70) и соответственно низкое относительное содержание концевых функциональных групп, существенный вклад во взаимодействие полимеров вносят реакции с участием сложноэфирных связей олиголактоида (аминолиз и переэтерификация). Реакции взаимодействия хитозана с олиголактоидом должны иметь статистический характер, так как возможны все рассмотренные пути химического взаимодействия. Соответственно полученные сополимеры обладают широким распределением как по узлам прививки, так и по длине привитых цепей. Степень полимеризации привитой цепи определяется как исходным ММР олиголактоида, так и интенсивностью протекания реакций аминолиза и алкогoлиза сложноэфирных связей, а также механодеструкции олиголактоида во время соэкструдирования. Твердофазное реакционное смешение хитозана с олиголактоидами со степенью полимеризации до 70 звеньев приводит к амфифильным системам, которые в отли-

чие от нативного хитозана образуют стабильные в хлороформе дисперсии и частично теряют растворимость в традиционном для хитозана водном растворителе. Набор косвенных данных фракционного анализа, ИК-спектоскопии, УФ-спектрофотометрии и динамического лазерного светорассеяния позволяет предположить наличие в системах достаточно широкого набора сополимеров, которые различаются количеством узлов прививки и длиной привитых цепей. Благодаря выраженным амфифильным свойствам сополимеры можно применять в качестве эмульгатора для биodeградируемых микрочастиц со сложной архитектурой методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода [104, 105]. Более высокая гидрофобизация хитозана по сравнению с модифицированием при взаимодействии с лактидом дала возможность использовать сополимеры для получения гидрогелей заданной архитектуры методом стереолитографии, которые были успешно применены в качестве матриц для регенерации нервной ткани [103, 106, 107].

Прививка на хитозан коротких и средних цепей олиголактоидов придает ему новые свойства, но в целом не обеспечивает необходимой гидрофобности. Твердофазное соэкструдирование с высокомолекулярными (1.6×10^5) образцами полилактида приводит к получению продуктов, которые обладают большим сродством к органическим хлорсодержащим растворителям и образуют в них стабильные дисперсии. При изучении дисперсий образцов в хлороформе методом динамического лазерного светорассеяния обнаружено, что размер макромолекулярных ассоциатов варьируется от 200 нм до 2.5 мкм [108]. Анализ фракций после разделения в кислых водных средах методом элементного анализа показал, что около 17% хитозана от взятого теряют растворимость в традиционных для хитозана растворителях, что ограничивает их способность к переработке по классическим для хитозана методам. Однако гидрофобизация позволяет применять стандартные при формовании материалов из полиэфиров методы, которые невозможно использовать для производства материалов из немодифицированного хитозана, т.е. методы формования, основанные на сродстве сополимеров к хлорсодержащим растворителям и способности к переработке по расплавленным технологиям [108–110]. Пленки, полученные методом горячего прессования, демонстрировали хорошие механические характеристики. Так, при содержании хитозана до 40 мас. % прочность пленок при разрыве была сопоставима с таковой для исходного полилактида: 51 и 48 МПа соответственно [108].

Еще одним значительным преимуществом метода твердофазного реакционного смешения является возможность получения многокомпонентных систем, содержащих белки или иные полимеры, и стабилизированных образующимися *in situ* фракциями привитых сополимеров. Так были получены гибридные системы хитозана с олиго-/полилактидами, содержащие коллаген, желатин и поликапролактон, которые перспективны для получения биodeградируемых и биосовместимых материалов различной формы для применения в регенеративной медицине [109–113].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0086-2019-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garlotta D.* // J. Polym. Environ. 2001. V. 9. № 2. P. 63.
2. *Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G.* // Express Polym. Lett. 2015. V. 9. № 5. P. 435.
3. *Madhavan Nampoothiri K., Nair N.R., John R.P.* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101 № 22. P. 8493.
4. *Poly(lactic acid) PLA Biopolymer Technology and Applications* / Ed. L.T. S., Rahmat A.R., Rahman W.A. Elsevier Science Ltd, 2012. 352 p.
5. *Nikishev P.A., Piskun Yu.A., Vasilenko I.V., Gaponik L.V., Timashev P.S., Akovantseva A.A., Kostyuk S.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 6. P. 655.
6. *Badia J.D., Ribes-Greus A.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 22.
7. *Armentano I., Bitinis N., Fortunati E., Mattioli S., Rescignano N., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A.A., Kenny J.M.M.* // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 10–11. P. 1720.
8. *Abdel-Rahman M.A., Tashiro Y., Sonomoto K.* // Biotechnol. Adv. 2013. V. 31. № 6. P. 877.
9. *Ögmundarson Ó., Sukumara S., Laurent A., Fantke P.* // GCB Bioenergy. 2020. V. 12. № 1. P. 19.
10. *Ichikawa F., Kobayashi M., Ohta M., Yoshida Y., Obuchi S., Itoh H.* Pat. 5440008A USA. 1995.
11. *Poh P.S.P., Chhaya M.P., Wunner F.M., De-Juan-Pardo E.M., Schilling A.F., Schantz J.T., van Griensven M., Hutmacher D.W.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 228.
12. *Timashev P., Kuznetsova D., Koroleva A., Prodanets N., Deiwick A., Piskun Y., Bardakova K., Dzhoyashvili N., Kostjuk S., Zagaynova E., Rochev Y., Chichkov B., Bagratashvili V.* // Nanomedicine. 2016. V. 11. № 9. P. 1041.
13. *Auras R., Harte B., Selke S.* // Macromol. Biosci. 2004. V. 4. № 9. P. 835.
14. *Gritsch L., Conoscenti G., La Carrubba V., Nooeaid P., Boccaccini A.R.* // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 94. P. 1083.
15. *Molavi F., Barzegar-Jalali M., Hamishehkar H.* // J. Control. Release. 2020. V. 320. P. 265.
16. *Lassalle V., Ferreira M.L.* // Macromol. Biosci. 2007. V. 7. № 6. P. 767.
17. *Kumari A., Yadav S.K., Yadav S.C.* // Colloids Surfaces B. 2010. V. 75. № 1. P. 1.
18. *Mohamed F., van der Walle C.F.* // J. Pharm. Sci. 2008. V. 97. № 1. P. 71.
19. *Toncheva A., Spasova M., Paneva D., Manolova N., Rashkov I.* // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2014. V. 63. № 13. P. 657.
20. *Santoro M., Shah S.R., Walker J.L., Mikos A.G.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 206.
21. *Asghari F., Samiei M., Adibkia K., Akbarzadeh A., Davaran S.* // Artif. Cells. Nanomedicine. Biotechnol. 2017. V. 45. № 2. P. 185.
22. *Jafari M., Paknejad Z., Rad M.R., Motamedian S.R., Eghbal M.J., Nadjmi N., Khojasteh A.* // J. Biomed. Mater. Res. — Part B Appl. Biomater. 2017. V. 105. № 2. P. 431.
23. *Kudryavtseva V., Stankevich K., Gudima A., Kibler E., Zhukov Y., Bolbasov E., Malashicheva A., Zhuravlev M., Riabov V., Liu T., Filimonov V., Remnev G., Klüter H., Kzhyshkowska J., Tverdokhlebov S.* // Mater. Des. Elsevier. 2017. V. 127. P. 261.
24. *Liu S., Qin S., He M., Zhou D., Qin Q., Wang H.* // Compos. Part B Eng. 2020. V. 199. P. 108238.
25. *Sinha Ray S.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 10. P. 1710.
26. *Rogovina S.Z., Prut E.V., Aleksanyan K.V., Krasheninikov V.G., Perepelitsina E.O., Shashkin D.P., Berlin A.A.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 334.

27. *Tsverova N.E., Mochalova A.E., Morozov A.G., Yunin P.A., Smirnova L.A., Grishin I.D.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 3. P. 239.
28. *Banerjee R., Ray S.S.* // Polym. Eng. Sci. 2021. V. 61. № 3. P. 617.
29. *Annu, Ahmed S., Ahmed S., Ikram S.* // Chitosan. Hoboken: Wiley, 2017. P. 1.
30. *Reys L.L., Silva S.S., Oliveira C., Lopez-Cebral R., Neves N.M., Martins A., Oliveira J.M., Silva T.H., Reis R.L.* // Encyclopedia of Marine Biotechnology. New York: Wiley, 2020. P. 2619.
31. Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts / Ed. by *R.P. Kumar, E. Gnasounou, J.K. Raman, G. Baskar*. Amsterdam: Elsevier, 2020.
32. *Hamed I., Özogul F., Regenstein J.M.* // Trends Food Sci. Technol. 2016. V. 48. P. 40.
33. *Rinaudo M.* // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
34. *Roy J.C., Salaiün F., Giraud S., Ferri A., Chen G., Guan J.* Solubility of Polysaccharides / Ed. by *Z. Xu*. InTech, 2017.
35. *Роговина С.З., Акопова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 593.
36. *Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N.* Focus on Chitosan Research / ed. *Ferguson A.N., O'Neill A.* New York: Nova Science Publ., 2011. P. 223.
37. *Hosseinnejad M., Jafari S.M.* // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 85. P. 467.
38. *Jennings J.A.* // Chitosan Based Biomaterials. 2017. V. 1. P. 159.
39. *Sahariah P., Måsson M.* // Biomacromolecules. 2017. V. 18. № 11. P. 3846.
40. *Huang M., Khor E., Lim L.-Y.* // Pharm. Res. 2004. V. 21. № 2. P. 344.
41. *Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M.* // Carbohydr. Polymers. 2011. V. 83. № 4. P. 1446.
42. *Crini G., Badot P.M.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 4. P. 399.
43. *Zhang L., Zeng Y., Cheng Z.* // J. Molec. Liq. 2016. V. 214. P. 175.
44. *Venkataraman P., Tang J., Frenkel E., McPherson G.L., He J., Raghavan S.R., Kolesnichenko V., Bose A., John V.T.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 9. P. 3572.
45. *Yang R., Li H., Huang M., Yang H., Li A.* // Water Res. 2016. V. 95. P. 59.
46. *Vunain E., Mishra A., Mamba B.* // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 86. P. 570.
47. *Arfin T.* Chitosan. Hoboken: Wiley, 2017. P. 115.
48. *Kong M., Chen X.G., Xing K., Park H.J.* // Int. J. Food Microbiol. 2010. V. 144. № 1. P. 51.
49. *Aider M.* // LWT – Food Sci. Technol. 2010. V. 43. № 6. P. 837.
50. *Choi C., Nam J.P., Nah J.W.* // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 33. P. 1.
51. *Ahmed S., Annu, Ali A., Sheikh J.* // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 116. P. 849.
52. *LogithKumar R., KeshavNarayan A., Dhivya S., Chawla A., Saravanan S., Selvamurugan N.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 151. P. 172.
53. *Cheung R., Ng T., Wong J., Chan W.* // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 8. P. 5156.
54. *Saravanan S., Leena R.S., Selvamurugan N.* // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 1354.
55. *Ahmed S., Ikram S.* // Achiev. Life Sci. 2016. V. 10. № 1. P. 27.
56. *Kim I.Y., Seo S.J., Moon H.S., Yoo M.K., Park I.Y., Kim B.C., Cho C.S.* // Biotechnol. Adv. 2008. V. 26. № 1. P. 1.
57. *Anitha A., Sowmya S., Kumar P.T.T.S.S., Deepthi S., Chennazhi K.P.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 9. P. 1644.
58. *Casettari L., Illum L.* // J. Control. Release. 2014. V. 190. P. 189.
59. *Patrulea V., Ostafe V., Borchard G., Jordan O.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2015. V. 97. P. 417.
60. *Jayakumar R., Menon D., Manzoor K., Nair S.V., Tamura H.* // Carbohydr. Polymers. 2010. V. 82. № 2. P. 227.
61. *Ahsan S.M., Thomas M., Reddy K.K., Sooraparaju S.G., Asthana A., Bhatnagar I.* // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 110. P. 97.
62. *Jiang T., Deng M., James R., Nair L.S., Laurencin C.T.* // Acta Biomater. 2014. V. 10. № 4. P. 1632.
63. *Balan V., Verestiuc L.* // Eur. Polym. J. 2014. V. 53. № 1. P. 171.
64. *Dowling M.B., Kumar R., Keibler M.A., Hess J.R., Bo-chicchio G.V., Raghavan S.R.* // Biomaterials. 2011. V. 32. № 13. P. 3351.
65. *Delmar K., Bianco-Peled H.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 136. P. 570.
66. *Racine L., Texier I., Auzély-Velty R.* // Polym. Int. 2017. V. 66. № 7. P. 981.
67. *de Azevedo E.P.* // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 2015. V. 7. № 12. P. 8.
68. *Van Vlierberghe S., Dubruel P., Schacht E.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 5. P. 1387.
69. *Bardakova K.N., Akopova T.A., Kurkov A.V., Goncharuk G.P., Butnaru D.V., Burdukovskii V.F., Antoshin A.A., Farion I.A., Zharikova T.M., Shekhter A.B., Yusupov V.I., Timashev P.S., Rochev Y.A.* // Mar. Drugs. 2019. V. 17. № 1.
70. *Kalantari K., Afifi A.M., Jahangirian H., Webster T.J.* // Carbohydr. Polym. 2019. V. 207. P. 588.
71. *Agnihotri S.A., Mallikarjuna N.N., Aminabhavi T.M.* // J. Control. Release. 2004. V. 100. № 1. P. 5.
72. *Bogdanova O.I., Chvalun S.N.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 629.
73. *Thakur V.K., Thakur M.K.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2014. V. 2. № 12. P. 2637.
74. *Farion I.A., Burdukovskii V.F., Kholkhoev B.C., Timashev P.S., Chailakhyan R.K.* // Express Polym. Lett. 2018. V. 12. № 12. P. 1081.
75. *Dimassi S., Tabary N., Chai F., Blanchemain N., Martel B.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 202. P. 382.
76. *Bhavsar C., Momin M., Gharat S., Omri A.* // Expert. Opin. Drug. Deliv. 2017. V. 14. № 10. P. 1189.
77. *Kumar D., Gihar S., Shrivash M.K., Kumar P., Kundu P.P.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 163. P. 2097.

78. *Negm N.A., Hefni H.H.H., Abd-Elaal A.A.A., Badr E.A., Abou Kana M.T.H.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 152. P. 681.
79. *Pestov A.V., Privar Yu.o., Modin E.B., Ustinov A.Yu., Bratskaya S.Yu.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 6. P. 730.
80. *Nud'ga L.A., Petrova V.A., Frolov V.I., Gofman I.V., Masluakova A.V., Zhuravleva N.M.* // *Polymer Science A.* 2005. V. 47. № 2. P. 90.
81. *Mochalova A.E., Smirnova L.A.* // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 2. P. 131.
82. *Demina T.S., Akopova T.A., Vladimirov L.V., Shchegolikhin A.N., Kechek'yan A.S., Perov N.S., Chernyshenko A.O., Zelenetskii A.N.* // *Polymer Science B.* 2011. V. 53. № 5–6. P. 358.
83. *Minaev N.V., Demina T.S., Minaeva S.A., Dulyasova A.A., Minaeva E.D., Gonchukov S.A., Akopova T.A., Timashev P.S.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. № 11. P. 1315.
84. *Demina T.S., Gilman A.B., Zelenetskii A.N.* // *High Energy Chem.* 2017. V. 51. № 4. P. 302.
85. *Li L., Ding S., Zhou C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 91. № 1. P. 274.
86. *Bonilla J., Fortunati E., Vargas M., Chiralt A., Kenny J.M.* // *J. Food Eng.* 2013. V. 119. № 2. P. 236.
87. *Singh S., Singh G., Prakash C., Ramakrishna S., Lambert L., Pruncu C.I.* // *Polym. Test.* 2020. V. 89. P. 106722.
88. *Xu J., Zhang J., Gao W., Liang H., Wang H., Li J.* // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. № 8. P. 658.
89. *Râpă M., Miteluț A.C., Tănase E.E., Grosu E., Popescu P., Popa M.E., Rosnes J.T., Sivertsvik M., Dărie-Niță R.N., Vasile C.* // *Compos. B.* 2016. V. 102. P. 112.
90. *Liu Y., Wang S., Zhang R.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 103. P. 1130.
91. *Correlo V.M., Boesel L.F., Bhattacharya M., Mano J.F., Neves N.M., Reis R.L.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 403. № 1–2. P. 57.
92. *Li G., Zhuang Y., Mu Q., Wang M., Fang Y.* // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 72. № 1. P. 60.
93. *Luckachan G.E., Pillai C.K.S.* // *Carbohydr. Polym.* 2006. V. 64. № 2. P. 254.
94. *Feng H., Dong C.-M.* // *Biomacromolecules.* 2006. V. 7. № 11. P. 3069.
95. *Liu Y., Tian F., Hu K.A.* // *Carbohydr. Res.* 2004. V. 339. № 4. P. 845.
96. *Wu Y., Zheng Y., Yang W., Wang C., Hu J., Fu S.* // *Carbohydr. Polym.* 2005. V. 59. № 2. P. 165.
97. *Bhattarai N., Ramay H.R., Chou S.-H., Zhang M.* // *Int. J. Nanomedicine.* 2006. V. 1. № 2. P. 181.
98. *Goryunova P.E., Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N., Zaitsev S.D., Silina N.E., Smirnova L.A.* // *Thermochim. Acta.* 2018. V. 659. P. 19.
99. *Silina N.E., Morozov A.G., Gornostaeva E.E., Smirnova L.A., Zaytsev S.D.* // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 5. P. 551.
100. *Demina T.S., Akopova T.A., Vladimirov L.V., Zelenetskii A.N., Markvicheva E.A., Grandfils C.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. V. 59. P. 333.
101. *Demina T.S., Zaytseva-Zotova D.S., Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Markvicheva E.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 13. P. 17–19.
102. *Демина Т.С., Бардакова К.Н., Свидченко Е.А., Минаев Н.В., Пудовкина Г.И., Новиков М.М., Бутнару Д.В., Сурин Н.М., Аконова Т.А., Баграташвили В.Н., Зеленецкий А.Н., Тимашев П.С.* // *ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ.* 2016. Т. 50. № 5. С. 411.
103. *Demina T., Bardakova K., Minaev N., Svidchenko E., Istomin A., Goncharuk G., Vladimirov L., Grachev A., Zelenetskii A., Timashev P., Akopova T.* // *Polymers.* 2017. V. 9. № 12. P. 302.
104. *Demina T.S., Grandfils C.* // *Mater. Today Proc.* 2019. V. 12. P. 93.
105. *Demina T.S., Sevrin C., Kapchiekue C., Akopova T.A., Grandfils C.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2019. V. 304. № 10. P. 1900203.
106. *Grebenik E.A., Surin A.M., Bardakova K.N., Demina T.S., Minaev N.V., Veryasova N.N., Artyukhova M.A., Krasilnikova I.A., Bakaeva Z.V., Sorokina E.G., Boyarkin D.P., Akopova T.A., Pinelis V.G., Timashev P.S.* // *Biomed. Mater.* 2020. V. 15. № 1. P. 015011.
107. *Revkova V.A., Grebenik E.A., Kalsin V.A., Demina T.S., Bardakova K.N., Shavkuta B.S., Melnikov P.A., Samoilova E.M., Konoplyannikov M.A., Efremov Y.M., Zhang C., Akopova T.A., Troitsky A.V., Timashev P.S., Baklaushchev V.P.* // *Tissue Eng. A.* 2020. V. 26. № 17–18. P. 953.
108. *Akopova T.A., Demina T.S., Shchegolikhin A.N., Kurkin T.S., Grandfils C., Perov N.S., Kechekyan A.S., Zelenetskii A.N.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. V. 2012. P. 1.
109. *Demina T.S., Drozdova M.G., Sevrin C., Compère P., Akopova T.A., Markvicheva E., Grandfils C.* // *Molecules.* 2020. Vol. 25. № 8. P. 1949.
110. *Demina T., Zaytseva-Zotova D., Yablokov M., Gilman A., Akopova T., Markvicheva E., Zelenetskii A.* // *Surf. Coatings Technol.* 2012. V. 207. P. 508.
111. *Romanova O.A., Tenchurin T.H., Demina T.S., Sytina E.V., Shepelev A.D., Rudyak S.G., Klein O.I., Krasheninikov S.V., Safronova E.I., Kamyshinsky R.A., Mama-gulashvili V.G., Akopova T.A., Chvalun S.N., Panteleev A.A.* // *Cell Prolif.* 2019. V. 52. № 3. P. 12598.
112. *Demina T.S., Kuryanova A.S., Aksenova N.A., Shubnyy A.G., Popyrina T.N., Sokovikov Y.V., Istranova E.V., Ivanov P.L., Timashev P.S., Akopova T.A.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 64. P. 37652.
113. *Demina T.S., Kuryanova A.S., Bikmulina P.Y., Aksenova N.A., Efremov Y.M., Khaibullin Z.I., Ivanov P.L., Kosheleva N.V., Timashev P.S., Akopova T.A.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 9. P. 1911.

УДК 541.64:542.9

ПОЛИМЕРНЫЕ ТВЕРДЫЕ КОММУНАЛЬНЫЕ ОТХОДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

© 2021 г. В. С. Петросян^{a,b,c,*}, А. Е. Шипелов^c, Е. А. Шувалова^c

^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, строение 3, Россия

^b Российская академия естественных наук. Секция химии
19002 Москва, пер. Сивцев Вражек, 29/16, Россия

^c Акционерное общество “РТ-Инвест”
119180 Москва, ул. Малая Якиманка, 10, Россия

*e-mail: valpetros@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

В последние годы проблема переработки полимеров встала довольно остро в связи с накоплением в окружающей среде огромных количеств непереработанных полимерных твердых коммунальных отходов. Авторы обсуждают основные экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды полимерными отходами, а также современные методы разделения, переработки (включая переработку во вторичные материальные ресурсы и термическую переработку в тепловую и электрическую энергию) и оценки жизненных циклов полимерных твердых коммунальных отходов.

DOI: 10.31857/S2308114721020072

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные твердые коммунальные отходы относятся в основном к бионеразлагаемым веществам, которые при накоплении в окружающей среде способны вызывать ряд негативных последствий: блокировку дренажных систем, выброс токсичных газов в атмосферу, умерщвление водной биоты и другие эффекты, наносящие ущерб здоровью людей, состоянию окружающей среды и мировой экономике [1–12].

В связи с накоплением в окружающей среде огромных количеств полимерных твердых коммунальных отходов [2–12] особенно остро стоит проблема их переработки. Уже в 70-е годы XX века [3] в Мировом океане были обнаружены скопления плавающих на поверхности воды полимерных отходов, которые за эти годы превратились в целые острова, расположенные в центрах основных систем океанических течений [4, 5, 7–12].

Такие скопления отходов стали называть “мусорными пятнами” и “пластиковыми островами”. Оба термина, однако, недостаточно корректны. По словам Анжелики Уайт, доцента из Университета штата Орегон (США), которая подробно изучает данную проблему, полимерное загрязнение в Мировом океане нельзя называть островами или пятнами, поскольку оно представ-

ляет собой скорее “диффузный суп” из плавающих в океане полимеров, который не виден из космоса. У этих загрязнений нет границ, и их реальные размеры определить не представляется возможным [13].

Широко известны три наиболее крупных полимерных загрязнения: Большое тихоокеанское, Индоокеанское и Североатлантическое, однако подобные “пятна” существуют также в южных частях Атлантики и Тихого океана, т.е. во всех пяти основных системах течений [2, 8, 9, 11, 12].

Исследования [4], проведенные в 2017 г. учеными из Калифорнийского университета в Санта-Барбаре и Университета штата Джорджия (США), показали, что из 9.1 млрд тонн полимеров, произведенных с 1950 г., примерно 7 млрд тонн больше не используется. Переработке при этом было подвергнуто не более 9%; еще 12% было сожжено. Таким образом, 5.5 млрд тонн полимерных отходов засоряют водные и террестриальные экосистемы.

В другом исследовании 2017 г. [10], проведенном учеными из Австралии (Институт морских и антарктических исследований Университета Тасмании), внимание было уделено проблеме загрязнения полимерными отходами морского дна. Был показан высокий уровень полимерного за-

грязнения вдоль юго-восточного побережья Австралии. Большая концентрация полимеров наблюдалась не только вблизи прибрежных зон крупных городов, но и в отдаленных районах. Образцы морского осадка отбирали на глубине от 5 до 13 метров.

В 2020 г. группой исследователей из этого же университета было впервые зафиксировано загрязнение полимерами морского льда в Антарктике [6]. В проанализированном ледяном керне, собранном в Восточной Антарктиде, было выявлено 96 микрочастиц из 14 различных типов полимеров.

НЕГАТИВНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Оказываясь в водной среде, полимеры фотодegradируют до полимерных микрочастиц – так называемых микропластиков [1] и поступают в пищевые цепи животных и водоплавающих птиц. Фотодegradация полимеров происходит в поверхностной пленке воды – месте обитания нейстона [14], и сопровождается распадом твердых коммунальных отходов на все более мелкие частицы, остающиеся при этом полимерами. Данный процесс продолжается до образования частиц молекулярного уровня [15].

В организмы крупных животных полимеры могут поступать как напрямую с водой, так и в ходе употребления в пищу планктона, нейстона и мелких животных, поглощающих микрочастицы полимеров. В больших количествах крупные частицы полимеров обнаруживаются в пищевом тракте выбросившихся на берег кашалотов и прибрежных птиц (черноногие альбатросы, чайки и т.д.). Животные также могут получать механические повреждения при контакте с полимерными отходами, попадать в полимерные сетки и кольца, из которых не могут выбраться, и поэтому погибают. Больше всего этому явлению подвержены морские черепахи.

Помимо механических повреждений полимерное загрязнение водной среды опасно также и тем, что на микроскопическом уровне обломки отходов могут поглощать органические загрязнители из морской воды, включая полихлорированные дибензодиоксины, инсектицид ДДТ и полициклические ароматические углеводороды [16]. Попадание этих веществ с частицами микропластиков в живые организмы вызывает разнообразные токсические последствия [17], среди которых особое место занимают гормональные нарушения.

Микропластики поглощаются мелкими организмами и рыбой, которая в свою очередь становится пищей для человека, накапливающего та-

ким образом в своем организме большое количество высокотоксичных веществ.

Токсичные вещества могут поступать в окружающую среду из самих полимеров. Например, бисфенол А, фталаты и полихлорированные бифенилы вымываются из некоторых полимерных отходов в процессе их фотодegradации, что приводит к дополнительному загрязнению окружающей среды высокотоксичными соединениями.

Эффективного метода очистки Мирового океана от существующего полимерного загрязнения пока не изобретено, однако ясно, что первоочередной глобальной задачей человечества на данный момент является прекращение поступления потока полимерных отходов в окружающую среду с помощью отдельного сбора твердых коммунальных отходов и их последующей переработки во вторичные материальные ресурсы, потому что только в 2015 г. было произведено более 322 млн тонн полимеров во всем мире, и ожидается, что к 2050 г. этот показатель увеличится вдвое [18].

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ

В основе эффективной переработки полимерных твердых коммунальных отходов, как и любых других отходов, лежит их систематическое, корректное разделение, поскольку каждый существующий тип полимера может быть переработан только в аналогичный продукт. Именно этот аспект усложняет процесс переработки полимерных твердых коммунальных отходов. Их небрежный сбор и сортировка автоматически будут влиять на качество полученного впоследствии нового продукта.

В общем потоке твердых коммунальных отходов можно выделить следующие типы полимерных отходов: вышедшие из употребления упаковка и тара, отработанное электронное и электротехническое оборудование, всевозможные предметы быта с истекшим сроком службы. Отсюда следует, что разделение полимерных твердых коммунальных отходов зачастую является достаточно большой проблемой в области управления отходами. Усложняют процессы разделения и переработки полимерных твердых коммунальных отходов всевозможные загрязнители, которые могут находиться на их поверхности, а также добавки, введенные в полимерный материал в процессе изготовления продукта потребления: пластификаторы, красители, тепло- и светостабилизаторы, другие вещества и материалы, придающие полимерам особые физико-химические свойства.

Хорошо отсортированные и пригодные для переработки полимерные твердые коммунальные отходы позволяют сделать жизненные циклы не-

которых полимеров [19, 20] “закрытыми” от окружающей среды и обеспечить экономию нефти, потребляемой промышленностью при изготовлении новой продукции.

В глобальном масштабе примерно 4% таких невозобновляемых ресурсов, как нефть и газ, можно было бы сохранить при производстве первичных полимеров, и еще 3–4% – на энергии для ее производства [21].

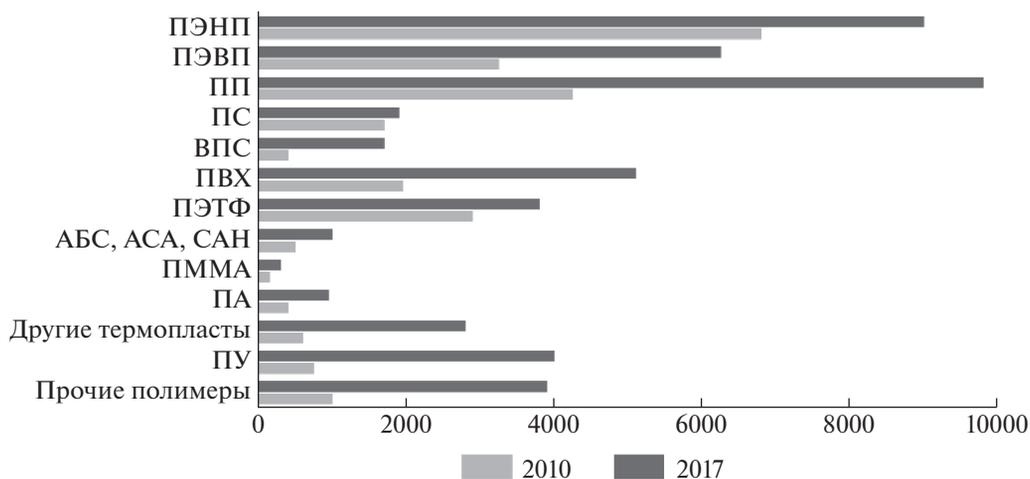
Поскольку смешанный поток несортированных твердых коммунальных отходов содержит широкий спектр полимерных отходов, было принято решение маркировать полимерные продукты потребления особым идентификационным номером (Resin identification code, RIC), в зависимости от их химического состава. На данный момент все виды полимерных изделий подразделяются с помощью такой системы маркировки на семь категорий: 1 – полиэтилентерефталат, 2 – полиэтилен высокой плотности, 3 – поливинилхлорид, 4 – полиэтилен низкой плотности, 5 – полипропилен, 6 – полистирол, 7 – другие полимеры.

Символически знак RIC выражается в настоящий момент не только числом от 1 до 7, но и соот-

ветствующей аббревиатурой и тремя зацикленными вокруг стрелками или непрерывным треугольником. Следует отметить, что маркировка RIC указывает только на определенный вид материала, а не свидетельствует о пригодности конкретного продукта для переработки во вторичные материальные ресурсы. Основной целью данного обозначения является обеспечение эффективной сортировки полимерных твердых коммунальных отходов по их типу [22].

МАСШТАБЫ МИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полиэтилен низкой и высокой плотности, а также полипропилен являются наиболее распространенными полимерами в общем потоке твердых коммунальных отходов. Их доминирование объясняется широким применением в создании упаковок и тары, на которые приходится больше половины всех полимерных отходов. Ниже показано, как изменялся состав и количество полимерных отходов в странах Евросоюза (плюс Норвегия и Швейцария) за 7 лет с 2010 г. (24.7 млн тонн) [23] по 2017 г. (51.2 млн тонн) [24].



(ВПС – вспененный ПС, АБС – акрилонитрил-бутадиен-стирол, АСА – акрилонитрил-стирол-акрилат, САН – стиролакрилонитрил, ПУ – полиуретан (по Villanueva A., Eder P., 2014; PlasticsEurope, 2018)).

Статистические данные указывают на то, что на рынке ЕС доминируют четыре вида полимеров: ПЭ, ПП, ПВХ и ПЭТФ. Их доля составляет как минимум 75% спроса на всю полимерную продукцию. За последние годы также возросло производство ПУ и полимеров на основе стирола (ПС и вспененный ПС). В 2015 г. производство полимеров в Европе составляло 58 млн т [11], достигло пиковой отметки в 64.4 млн тонн в 2017 г.

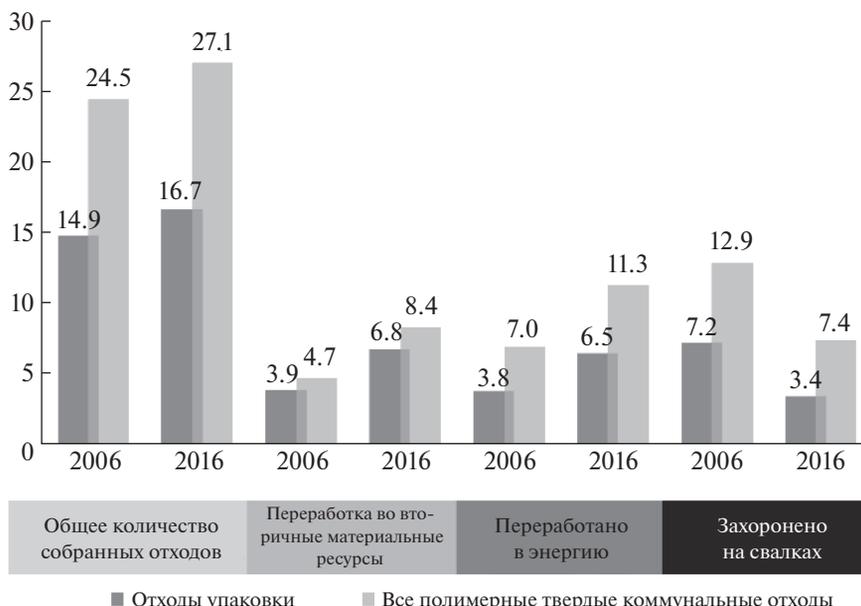
и снизилось до 61.8 млн тонн в 2018 г. [25]. В глобальном масштабе эти цифры пока демонстрируют неуклонный рост: 322 млн тонн (2015 г.), 348 млн тонн (2017 г.) и 359 млн тонн (2018 г.).

Крупнейшим производителем полимеров является Китай. В 2016 г. на его долю пришлось 29% мирового потока полимерной продукции (термопласты и полиуретаны). Второе и третье место заняли Европа (19%) и Северная Америка (18%). Неуклонное увеличение спроса на полимерную продукцию позволяет предполагать, что объемы производства полимеров будут расти и дальше.

За 10 лет (с 2006 по 2016 гг.) процент полимерных отходов, подвергаемых переработке, вырос

в Европе почти на 80%, и на 75% увеличился уровень переработки полимерной упаковки. Доля за-

хоронения, напротив, снизилась на 43 и 53% соответственно.



В 2016 г. из 27.1 млн тонн отдельно собранных полимерных отходов (28 стран ЕС + Норвегия и Швейцария) переработке подверглись 72.7%, из которых 31.1% были переработаны во вторичные материальные ресурсы, а 41.6% – в энергию;

27.3% полимерных твердых коммунальных отходов было захоронено. Ниже приведено процентное соотношение видов переработки полимерных твердых коммунальных отходов в странах Европы в 2016 г. (PlasticsEurope, 2018).



При этом из 16.7 млн тонн отсортированных отходов полимерной упаковки (40.9%) было подвергнуто переработке во вторичные материальные ресурсы, 38.8% – в энергию и 20.3% захоронено.

ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Проблема переработки полимерных твердых коммунальных отходов в новые продукты потребления заключается в основном в необходимости

их тщательного разделения, по крайней мере на семь типов, о которых речь шла выше. В наибольшей степени это касается ПЭТФ, ПЭ и ПП, которые являются основными компонентами смесей полимеров, встречающихся в твердых коммунальных отходах, а также отделения бутылок из ПЭТФ от их крышек из ПВХ. Некоторые полимеры, например, ПВХ и ПЭТФ, настолько несовместимы друг с другом, что попадание хотя бы одного несоответствующего объекта (одной ПВХ-бутылки в смесь из 2000 ПЭТФ-бутылок) может привести к дальнейшей непригодности всей партии.

С экономической и социальной точек зрения на уровне домохозяйств практически невозможно создать такую систему раздельного сбора твердых коммунальных отходов, при которой каждый отдельный тип полимера помещался бы в свой отдельный контейнер или пакет, для того, чтобы разделение всех семи типов осуществлялось непосредственно в месте их образования. В связи с тем, что полимерные твердые коммунальные отходы часто собирают не очень тщательно даже при раздельном сборе, после сортировки на комплекс переработки отходов поступает лишь небольшой процент отходов, пригодных для дальнейшей переработки. В центре внимания оказываются главным образом жесткие полимерные упаковки. Это происходит в связи с тем, что гибкая полимерная упаковка, как правило, проблематична в использовании на комплексе переработки отходов. Низкое отношение веса к объему полимерных пакетов и пленок, а также их способность запутываться и маскировать другие предметы, делают их экономически менее привлекательными и технически трудными для извлечения и дальнейшей переработки.

Для увеличения процента переработки пленок и гибких упаковок в некоторых странах на уровне домашних хозяйств предлагается сортировать отдельно от всех прочих именно этот вид материалов. Извлечение гибких пленок из других потоков твердых коммунальных отходов также упрощает дальнейший процесс сортировки иных фракций. Возможно также введение дополнительных сортировочных и перерабатывающих мощностей на комплексе переработки отходов и предприятиях, перерабатывающих смешанные полимерные отходы.

Тщательная сортировка полимерных твердых коммунальных отходов по типам необходима для высокого уровня чистоты будущих вторичных материальных ресурсов, особенно в том случае, если речь идет о смешанном потоке [21]. Исследования показывают, что если жесткая упаковка, такая как бутылки, банки, поддоны и иные контейнеры, не содержит ПВХ или ПС, которые проблематичны для сортировки, то всю жесткую полимерную упаковку можно собирать и сортировать с минимальным перекрестным загрязнением.

Для решения данной задачи в последние годы во всем мире ведется активная разработка технологий, позволивших повысить эффективность разделения упаковки. Например, компании “Procter&Gamble” и “TOMRA”, которые активно участвуют в решении задач переработки 15 млн тонн отходов полимерных упаковок, образующихся

ежегодно в ЕС, представили в октябре 2018 г. на саммите в Гетеборге свою инновационную разработку, названную “Священный Грааль” и призванную облегчить процесс автоматической сортировки полимерных твердых коммунальных отходов [27].

В основе данной технологии лежит использование специальных “трейсеров” и водяных знаков при производстве упаковки. Сортировка полимеров, произведенных с использованием “трейсеров”, происходит за счет обнаружения с помощью УФ-излучения специальных УФ-маркеров (флуоресцентных пигментов), встроенных непосредственно в матрицу полимерного материала.

Водяные знаки в свою очередь – это коды, интегрированные в дизайн упаковки и обнаруживаемые камерами на высокоскоростных линиях сортировки. Дополнительный нюанс водяных знаков заключается в том, что потребители могут “читать” их со своих смартфонов, чтобы проверить информацию о переработке. Водяные знаки могут быть напечатаны, например, на этикетках изделий или интегрированы в изделие в 2D- или 3D-форме. Водяной знак содержит, как правило, много информации о продукте и его упаковке и может помочь в сортировке материалов на основе определенных спецификаций.

“Procter&Gamble” – не единственная компания, занимающаяся разработкой технологий нанесения водяных знаков на полимерные упаковки. Трехмерная технология нанесения водяных знаков на полимерных изделиях, таких как ПЭТФ-бутылки, разработанная нидерландской компанией “Fili Grade”, обеспечивает сортировщикам отходов уникальную возможность выбора технического оборудования. Код, практически невидимый для человеческого глаза, может быть прочитан камерой в ИК-, видимом или УФ-диапазонах. Читаемость водяного знака не зависит от загрязнения, искажений или неправильной ориентации предмета. Кроме того, технология нанесения водяного знака не предполагает использования каких-либо посторонних химических соединений, следовательно, потенциальные вторичные материальные ресурсы не содержат нежелательных примесей.

Компания “TOMRA”, помогающая оценить техническую осуществимость новых технологий сортировки, участвует также в проекте PRISM совместно с такими партнерами, как “Nextek”, Brunel University, CCL, “Mirage Inks”, “Cleantech Europe” и WRAP. Идея PRISM заключается в кодировании этикеток с использованием люминес-

центных соединений на основе редкоземельных элементов, а также материалов, полученных после переработки люминесцентных ламп. Предполагается, что в дополнение к переработке упаковки для пищевых продуктов из ПП, а также тары для молочных продуктов из ПЭВП с рукавными этикетками из ПЭТФ, эта технология откроет новые рынки для использования флуоресцентных соединений.

Кроме того, технологии производства полимерной продукции с использованием трейсеров и водяных знаков в настоящее время не имеют необходимого широкого распространения. Это значит, что невозможно пока судить о том, насколько они решат в будущем проблему переработки полимерных твердых коммунальных отходов, поскольку подавляющее большинство производимых в настоящее время продуктов потребления, содержащих полимерные детали, не имеет порой вообще никаких опознавательных знаков.

Таким образом, проблема разделения и переработки полимерных материалов все еще остается далеко не решенной. Чтобы достичь устойчивости производства, переработчикам приходится сталкиваться с рядом конкретных проблем, свойственным только процессу обращения с полимерными твердыми коммунальными отходами в зависимости от состава потока. Среди них следующие проблемы: отделение пленок от жестких полимеров и их дальнейшая сортировка; обнаружение ПЭТФ-бутылок, покрытых рукавными этикетками из ПВХ; удаление бутылок из ПВХ из потока ПЭТФ; разделение ПЭТФ-бутылок по цвету; удаление многослойных высокобарьерных полимерных предметов (например, на основе ПЭ/ПА/этиленвиниловый спирт и т.д.); удаление полиэтилентерефталат-гликоля из потока ПЭТФ; отделение черных или темных полимеров, которые нельзя отсортировать с помощью ближнего ИК-излучения; удаление нежелательных или запрещенных веществ, таких как бромированные антипирены и полибромированные дифениловые эфиры; отделение ПП, заполненного тальком; отделение ПА; выделение важных полимерных композитных материалов и т.д.

При решении перечисленных задач комбинированная сортировка, преимущественно с технологиями автоматического разделения, оказалась удобной и успешной в большинстве случаев. Существующие автоматизированные сортировочные машины, основанные на использовании оптических датчиков и сепараторы, определяющие плотность материалов, используются переработчиками наиболее часто.

Помимо обеспечения отсортированных фракций с высоким уровнем качества и чистоты, эти технологии также имеют решающее значение для удаления материалов, содержащих нежелательные вещества, таким образом, уменьшая неопределенность состава вторичных материальных ресурсов. Тем не менее, сегодня все еще необходимо найти наилучшие решения для выделения из состава полимерных твердых коммунальных отходов предметов, содержащих полибромированные дифениловые эфиры и другие стойкие органические загрязнители, а также темно-окрашенных отходов. К сожалению, в настоящее время большинство разрабатываемых технологий сортировки все еще не в состоянии полностью удовлетворить поставленные задачи в глобальных промышленных масштабах [28].

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Производству новых полимерных изделий из твердых коммунальных отходов могут предшествовать два вида процессов: физические (включая плавление) и химические. Физическая переработка широко используется в ЕС, в то время как химические методы получают свое распространение в других регионах мира. Например, в Японии около 5% отходов полимеров [23] утилизируются с использованием химических методов.

Некоторые химические методы переработки полимеров были разработаны группой японских исследователей при поддержке Института обращения с полимерными отходами, Японского совета по экологическим вопросам использования ПВХ, Винилового экологического совета и Японской сталелитейной корпорации по просьбе Организации развития новой энергетики и промышленных технологий [29]. В ЕС переработка полимеров химическими способами тоже ведется, но в гораздо меньших объемах.

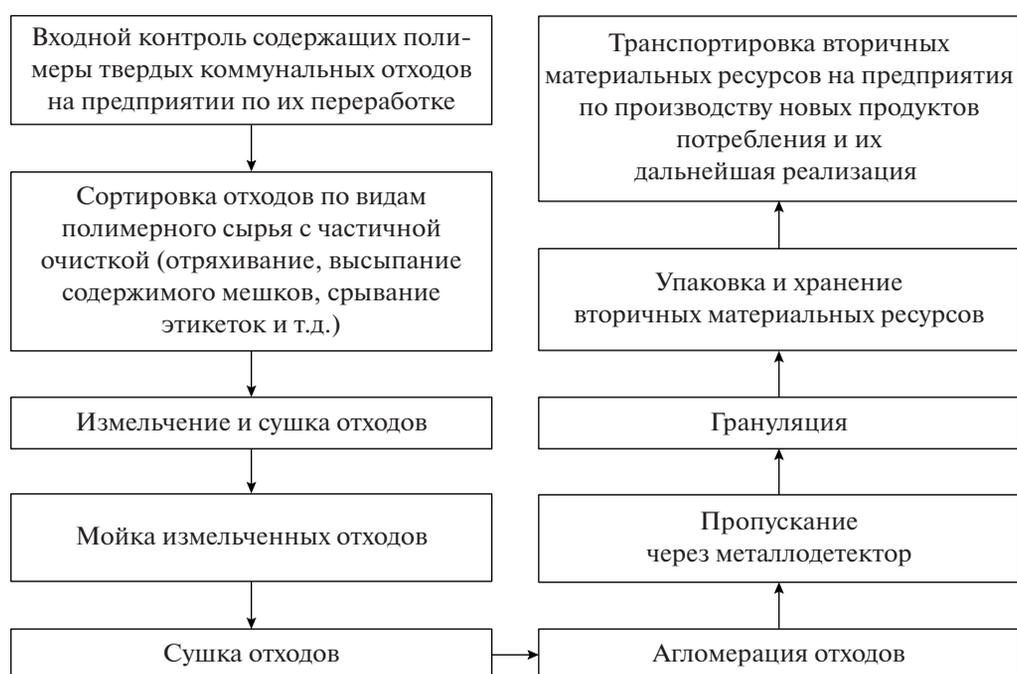
Большая часть подвергаемых переработке во вторичные материальные ресурсы полимерных отходов в мире направляется на физическую переработку. При этом приблизительно 87% полимерных отходов перерабатываются в полуфабрикаты (хлопья, измельченные материалы, агломераты, pellets, гранулы), а остальные 13% превращаются непосредственно в продукты, требования к качеству которых довольно низкие (цветочные горшки, искусственные растения, садовая мебель, дверные и автомобильные коврики и т.п.). Полимерные твердые коммунальные отходы, пригодные для этой цели, поступают, как правило, из смешанных за-

грязненных потоков. Полимеры более высокого качества могут применяться в различных производствах. Высоким спросом пользуются промышленные полимерные отходы, отличающиеся однородностью состава и доступностью в больших количествах. Такие отходы могут сразу же вовлекаться в производственный цикл и позволять получать промежуточные и конечные продукты высокого качества.

В отличие от них обычные твердые коммунальные отходы содержат в своем составе раз-

личные типы полимеров с широким спектром добавок (пластификаторов, стабилизаторов, антипиренов и других веществ), которые могут усложнить переработку и снизить качество новых товаров. В то же время введенные в различных странах законы об утилизации тары и упаковки привели к развитию данной отрасли.

Общая примерная схема технологического процесса переработки полимерных твердых коммунальных отходов представлена ниже.



Проблемой полимерных твердых коммунальных отходов является их ограниченный потенциал для переработки во вторичные материальные ресурсы. Из соображений гигиены и безопасности упаковка, контактирующая с пищевыми продуктами, на которую в действительности приходится большая часть используемых в быту полимерных предметов, должна быть идеально чистой и сама по себе не должна быть произведена из вторичных материальных ресурсов. В связи с этим использованные полимерные предметы, выбрасываемые из дома, могут стать, к примеру, текстильными изделиями, канцелярскими товарами и упаковочными материалами хозяйственного назначения, но только не упаковкой, предназначенной для контакта с пищей.

Недавно, однако, была разработана технология “ПЭТФ-бутылка в ПЭТФ-бутылку”, в которой слой переработанного полимера помещается

между двумя слоями полимера из первичных материальных ресурсов таким образом, чтобы полученный из вторичных материальных ресурсов полимер не находился в непосредственном контакте с напитком. Внедрение в систему обращения с отходами подобных технологий может стимулировать спрос на полимерные вторичные материальные ресурсы, что благотворно скажется на устойчивости всей системы.

Показано [30], что сокращение производства первичных материальных ресурсов за счет переработки полимерных твердых коммунальных отходов во вторичные материальные ресурсы позволяет существенно сократить использование природных ресурсов и выбросы парниковых газов. В то же время не менее важно подумать и о воздействии самих процессов переработки полимерных твердых коммунальных отходов на окружающую среду.

Считается, что переработка является системой сокращения отходов, а также сохранения таких природных ресурсов, как вода, воздух, почва и энергия, но это не всегда так. С точки зрения иерархии управления отходами [19, 31] и результатов различных оценок жизненных циклов полимерных твердых коммунальных отходов, их переработка во вторичные материальные ресурсы была признана более экологически дружественным методом управления, чем термическая переработка в энергию или захоронение. С другой стороны, этот весьма широкий вывод может не в полной мере распространяться на все имеющиеся типы полимерных материалов. Например, если переработанный полимер приводит к снижению эффективности и скорости замены первичных полимеров, а также не отвечает предъявляемым качествам (например, содержит более высокое количество загрязняющих веществ или менее износостоек и функционален), процесс считается неустойчивым и убыточным [32]. В то же время существует ряд полимерных материалов, корректная переработка которых во вторичные материальные ресурсы в настоящее время невозможно на все или является куда более затратной, чем их первичное производство.

Очевидно, что переработка полимеров в настоящий момент нелегка и несмотря на то, что необходимо сокращать затраты на производство первичных материальных ресурсов, все же необходимо дважды подумать, прежде чем использовать еще большие объемы природных ресурсов для переработки отходов во вторичные материальные ресурсы.

В отличие от алюминиевых банок и стеклянных бутылок с поверхности полимерной тары очень трудно удалить загрязнения, особенно внутренние, сохранив при этом однородность состава полимера с целью его переработки в такую же тару [33]. Данный факт наглядно демонстрируют объемы переработанных алюминиевых, стеклянных и полимерных емкостей, осуществляемые, к примеру, на территории Японии, которая является одним из лидеров по сбору полимерных отходов и их переработке во вторичные материальные ресурсы.

Согласно данным Японской ассоциации по переработке алюминиевых банок, общий показатель переработки алюминиевых банок в 2012 г. в стране составил 94.7%, а уровень изготовления из них новой тары – 66.7%. По данным Совета по переработке ПЭТФ-бутылок, показатель сбора полимерных бутылок в 2011 г. составил 79.6%, а показатель их переработки – 11.4%.

При этом количество энергии, необходимое для производства 1 кг первичного алюминия из боксита, составляет 146.4 МДж, в то время как для переработки отходов алюминия в 1 кг металлического алюминия необходимо 4.42 МДж. Таким образом, для переработки алюминия требуется только 3.01% от количества энергии, необходимой для производства первичного металла.

В свою очередь количество энергии, необходимой для производства 1 кг полимера из нефти, составляет 63 МДж, тогда как для переработки полимерных отходов в 1 кг полимерных бутылок требуется 31 МДж. Это означает, что для переработки полимерных бутылок нужно 49% энергии, затрачиваемой на производство полимера из нефти. Данный пример, однако, касается только одного конкретного типа полимера и одного вида изготовленных из него изделий.

Стратегия устойчивого развития ЕС и директива по управлению отходами содержат положения об альтернативах в тех случаях, когда образование полимерных отходов невозможно предотвратить, многократное использование предметов исключено, а переработка не является устойчивой. К примеру, не подлежащие переработке полимеры могут обеспечить ценный тепловой ресурс в системах получения энергии, внося, таким образом, значительный вклад в энергетическую безопасность и сокращая необходимость использования для этих целей ископаемых топлив [34].

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ В ЭНЕРГИЮ

Проблемой переработки полимерных твердых коммунальных отходов в энергию посредством термического воздействия до недавнего времени являлся выброс токсичных примесей, но по мере развития технологий и повышения их безопасности такой вид переработки стал внедряться в системы управления отходами различных стран на национальном уровне как один из ведущих способов обращения с твердыми коммунальными отходами. К примеру, в Японии в 2005 г. был пересмотрен Закон об утилизации отходов, в котором было сказано, что “во-первых, образование полимерных отходов должно быть сокращено, а образующиеся полимерные отходы не должны попадать на свалку, так как они пригодны для получения тепла”. После этого в 2006 г. была принята поправка к Закону об утилизации тары и упаковки, включающая, при определенных ограничениях, возможность их использования в

Таблица 1. Сравнительные характеристики RDF и RPF (Japan RPF Association, 2011)

Вид топлива	Вид отходов	Теплота сгорания, кДж/кг	Содержание воды
RDF	Твердые полимерные отходы	12600–16800	Высокое (около 8%)
RPF	Промышленные полимерные и бумажные отходы	25000–42000	Низкое

качестве полноценного топлива – “Refuse Derived Fuel” (RDF) и других форм полимерных твердых коммунальных отходов, пригодных для термической обработки, как признанного метода переработки в дополнение к иным способам. С тех пор переработка полимеров с помощью термических методов существенно возросла, учитывая особенно тот факт, что ПЭ, ПП и ПС имеют высокий энергетический потенциал, делая их ценным топливом. Кроме того, среди производителей целлюлозы появился спрос на бумажное и полимерное топливо – “Refuse Paper & Plastic Fuel” (RPF) в качестве альтернативы обычному. Далее мы рассмотрим вопрос целесообразности такого метода переработки полимерных твердых коммунальных отходов подробнее.

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ В ТОПЛИВО

Как было упомянуто выше, в последние годы в Японии и некоторых других странах популярность приобретает способ переработки различных отходов в два вида топлива. К первому виду относится RDF – топливо, получаемое из твердых коммунальных отходов, в состав которых входят и полимеры; а ко второму RPF – топливо, получаемое из бумажных и полимерных отходов, как правило, промышленного происхождения. В табл. 1 приведены их основные сравнительные характеристики [35].

Для производства RDF используют, как правило, смесь твердых коммунальных отходов, состоящую преимущественно из горючих компонентов (кухонные отходы, бумага и полимеры), которые измельчают, сушат горячим воздухом и под давлением формируют в pellets серого цвета. Теплотворная способность RDF увеличивается при повышении доли полимеров в смеси. Превращение твердых коммунальных отходов в RDF уменьшает их объем на одну пятую, а вес вдвое, что снижает транспортные расходы. С другой стороны, производство RDF с его последующим сжиганием почти в два раза дороже, чем термическая обработка не переработанных в pellets твердых коммунальных отходов в энергию. В связи с этим производство RDF не является наиболее эффективным с эко-

номической точки зрения вариантом переработки полимерных и других твердых коммунальных отходов.

Еще одна существенная проблема использования данного вида топлива – его легкая возгораемость, которая при отсутствии должного хранения и несоблюдении техники безопасности работы с ним может приводить к взрывам и пожарам. Такие пожары практически невозможно потушить, поскольку возникают они, как правило, в самих топливных хранилищах.

Исследования, направленные на изучение возможностей решения данной проблемы, показали [36], что возгорания происходят в основном в процессе использования RDF, так как в его состав входит биомасса, разложение которой сопровождается выделением тепла (от комнатной температуры до 80°C). Теплообразование, возникающее в ходе ферментативного брожения и иных причин при хранении RDF, приводит к выделению в окружающее пространство помещений горючих газов, в частности, метана.

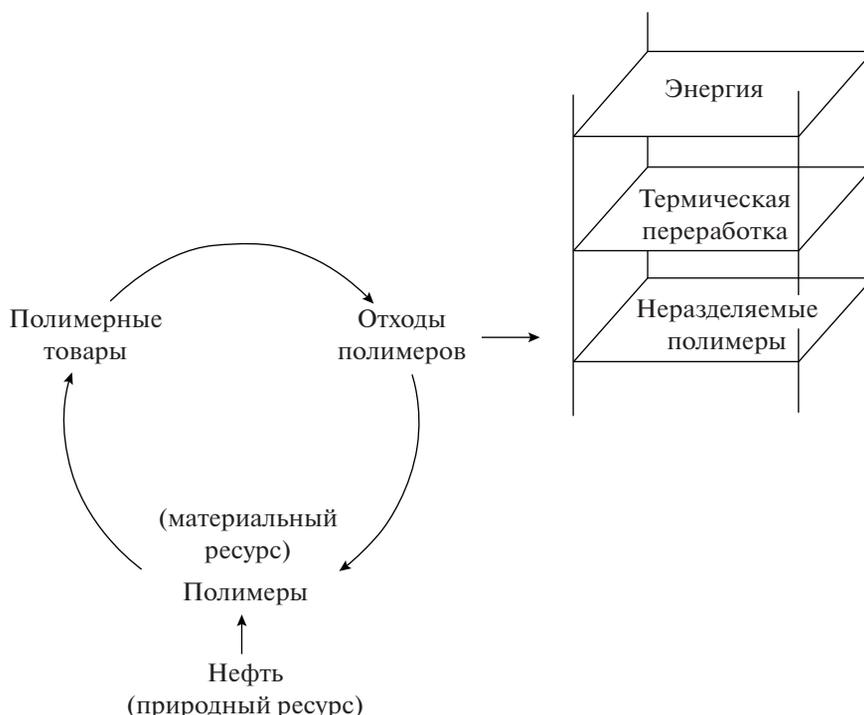
RPF в отличие от RDF не генерирует тепло в процессе хранения, поскольку технология его производства не предполагает использования биомассы. Тепло, однако, может начать выделяться в процессе трения топлива при его транспортировке на заводе, в связи с чем оно также может воспламениться и взрываться.

Таким образом, единственным плюсом RDF является его высокая транспортабельность, так как ни энергетических, ни экологических, ни экономических преимуществ такое топливо не имеет, а потому трата энергии на его производство является неоправданной [33].

ОЦЕНКА ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ПОЛИМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Энергетические затраты и уровень нагрузки на окружающую среду, производимый каждым из перечисленных в данном обзоре методов переработки, определяется с помощью оценки жизненного цикла полимерных твердых коммунальных отходов.

В общем виде жизненный цикл полимерных твердых коммунальных отходов представлен ниже.



Из схемы следует [19, 20], что, во-первых, в качестве природного ресурса в данном процессе используется нефть, которую на нефтехимических заводах путем высокоэффективных технологий превращают во все необходимые первичные материальные ресурсы (полимеры), из которых изготавливают различные предметы из полимеров.

Во-вторых, после того как данные предметы возвращаются в отходы, которые жители не могут дома или в офисах подвергнуть тщательной сортировке, особую роль играют комплексы по переработке отходов, на которых роботизированные устройства и профессиональные рабочие вы-

деляют из общей смеси, по крайней мере, четыре вида полимерных твердых коммунальных отходов: ПЭТФ, ПЭНП, ПЭВП и ПП; их впоследствии отправляют на переработку во вторичные материальные ресурсы, тем самым замыкая циклы.

В-третьих, сортированные полимерные отходы, которые пока не удается дифференцировать, чтобы получать вторичные материальные ресурсы в виде индивидуальных полимеров, вывозят на специализированные предприятия по термической переработке в тепловую и электрическую энергию, как показано с помощью “этажерки” на приведенной выше схеме. Подробный анализ ситуации указывает на то, что это абсолютно необходимо делать, чтобы не оставлять неразделяемые полимерные отходы на свалках, поскольку в них кроме углеводородных полимеров (ПС, ПК, поликарбонаты и т.д.), которые при горении (тлении) свалок дают канцерогенные полиядерные ароматические углеводороды, есть и ПВХ, дающий в этих условиях супертоксичные диоксины [19, 20].

В табл. 2 представлены средние объемы энергии, затрачиваемые на переработку 1 т ПЭТФ-отходов, с помощью различных методов их переработки. Видно, что переработка по принципу “бутылка в бутылку” является на данный момент энергетически наиболее затратным способом переработки.

Таблица 2. Сравнение энергетических затрат, необходимых для переработки отходов ПЭТФ различными методами (по Yamashita M., Matsumoto S., 2014)

Метод переработки/вид манипуляции	Количество энергии, кДж/т
Сбор отходов	196635
Термическая переработка	327034
Производство RDF	1594041
Производство ПЭТФ-хлопьев	5766115
Производство вторичных материальных ресурсов, пригодных для изготовления бутылок методом химической деградации	30593359

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение необходимо ответить на следующие важные вопросы: какой метод переработки полимерных твердых коммунальных отходов можно считать в конечном итоге наиболее экологически, экономически и социально приемлемым и можно ли определять процесс термической переработки, например ПЭТФ-бутылок, с целью получения энергии как технологию переработки.

Исходя из всего изложенного выше, становится ясно: несмотря на то, что затраты энергии на переработку твердых полимерных отходов во вторичные материальные ресурсы, как считается, ниже, чем затраты на производство полимерных бутылок из первичных материальных ресурсов — энергетические затраты на химическую переработку тех же ПЭТФ-бутылок фактически выше, поскольку включают в себя комплекс сложных физических процессов предварительной подготовки отходов.

Таким образом, при принятии решений об управлении полимерными твердыми коммунальными отходами необходимо учитывать индивидуальные особенности переработки конкретных полимеров. Термическая переработка качественно отделенных от всех прочих видов твердых полимерных отходов (в частности, ПЭТФ-бутылок), конечно, не является целесообразной, однако рационально термически перерабатывать в энергию те полимерные отходы, которые сильно загрязнены другими фракциями, а их сортировка экономически и экологически неадекватная.

С точки же зрения потребления энергии полимерные бутылки и упаковку в принципе неразумно использовать в качестве емкостей для хранения пищевых продуктов. Именно поэтому одна из задач человечества в ближайшем будущем — сокращение процента потребления полимерной тары (и полный отказ от нее в конечном итоге), а также поиск альтернативных способов хранения пищевых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MICRO 2016: Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems / Ed. by J. Baztan Elsevier, 2016.
2. Borrelle S.B. et al. // Science. 2020. V. 369. № 6510. P. 1515.
3. Carpenter E.J., Smith K.L. // Science. 1972. V. 175. № 4027. P. 1240.
4. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. // Sci. Adv. 2017. V. 3. № 7. e1700782.
5. Jambeck J.R., Geyer R. // Science, 2015. V. 347. № 6223. P. 768.
6. Kelly A., Lannuzela D., Rodemann T., Meiners K.M., Auman H.J. // Marine Pollution Bull. 2020. V. 154. 111130.
7. Law K.L. // Ann. Rev. Marine Sci. 2017. V. 9. P. 205.
8. Law K.L. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 9. P. 4732.
9. Law K.L. et al. // Science. 2010. V. 329. № 5996. P. 1185.
10. Ling S.D., Sinclair M., Levi C.J., Reeves S.E., Edgar G.J. // Marine Pollution Bull. 2017. V. 121. № 1–2. P. 104.
11. Van Sebille E. et al. // Environ. Res. Lett. 2015. V. 10. № 12. P. 124006.
12. Wilcox C., Hardesty B.D., Law K.L. // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. № 2. P. 790.
13. Angelique White: Garbage Soup, not Garbage Patch, in our Oceans // EarthSky. 2011. URL: <https://earthsky.org/earth/angelique-white-a-garbage-soup-not-a-garbage-patch-in-earths-oceans>
14. Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P. et al. // Science. 2004. V. 304. № 5672. P. 838.
15. Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M. // Phil. Trans. R. Soc. B. 2009. V. 364. № 1526. P. 1985.
16. Rios L.M., Moore C., Jones P.R. // Marine Pollution Bull. 2007. V. 54. № 8. P. 1230.
17. Tanabe S., Watanabe M., Binh Minh T., Kunisue T., Nakanishi S., Ono H., Tanaka H. // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. № 2. P. 403.
18. Microplastics — a growing environmental risk. New business opportunities in combating microplastics, Views on Environmental Policy / Ed. by O. Setälä SYKE, 2017.
19. Petrosyan V., Shipelov A. // Ecology Industry Russia. 2020. V. 24. № 5. P. 58.
20. Petrosyan V., Shipelov A. // Bull. Russ. Acad. Nat. Sci. 2020. V. 20. № 4. P. 3.
21. Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. // Phil. Trans. R. Soc. B. 2009. V. 364. № 1526. P. 2115.
22. ASTM D7611 Standard Practice for Coding Plastic Manufactured articles for Resin Identification // ASTM, 2014.
23. Villanueva A., Eder P. // JRC Technical Report Proposal. European Commission Joint Research Centre, 2014.
24. Plastics — the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data // PlasticsEurope, 2018.
25. Plastics — the Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data // PlasticsEurope, 2018.
26. Plastics — the Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data // PlasticsEurope, 2020.
27. Sykes T. // Packaging Europe, 2018. URL: <https://packagingeurope.com/sorting-plastic-recycling-tracers-digital-watermarks-tomra-procter-gamble/>
28. REMIX. INTERIM REPORT 1: Benchmarking of existing and emerging Technologies for sorting and recycling of Mixed Plastics Waste (WI 2) / Ed. by V. Frerejean, et al. Call for tenders N 154/PP/ENT/PPA/12/6476. 2014.
29. Waste Management and Recycling in Japan Opportunities for European Companies (SMEs focus) / Ed. by C. Yolin EU-Japan Centre for Industrial Cooperation. Tokyo, 2015.

30. Mitigating Climate Change and Waste Recycling: Household Packaging Case Study / Ed. by V. Depoues, C. Bordier Climate Report. Research on the economics of climate change, 2015.
31. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste // Official Journal of the European Union OJ L 312/3, 2008.
32. Domestic mixed plastic packaging waste management options. An assessment of the technical, environmental and economic viability of recycling domestic mixed plastics packaging waste in the UK / Ed. by S. Foster. WRAP Final report. 2008.
33. Yamashita M., Matsumoto S. // Int. J. Environmental Protection Policy. 2014. V. 2. № 4. P. 132
34. Public Private Cooperation for Avoiding Plastic as a Waste. Action 3.1: Survey on existing technologies and methods for plastic waste sorting and collection // Plastic ZERO, 2013.
35. Homepage of Japan RPF Association.
URL: <http://www.jrpf.gr.jp>
36. Koseki H. // Energies. 2011. V. 4. № 12. P. 616.

УДК 541(64+49)

ПОЛИКОМПЛЕКСНЫЕ РЕЦЕПТУРЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОЧВ ОТ ДЕГРАДАЦИИ

© 2021 г. И. Г. Панова^{а,*}, Л. О. Ильясов^а, А. А. Ярославов^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия*

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

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

В обзоре обсуждается использование полимеров для борьбы с деградацией почвы, вызванной ветровой и водной эрозией. Описана история вопроса, текущее состояние дел с эрозией почвы в мире и в Российской Федерации, традиционные способы контроля эрозионных процессов, природные и синтетические структурообразователи почвы (почвенные кондиционеры). Особое внимание уделено традиционным кондиционерам, полиакриамиду и его производным, а также кондиционерам, полученным из интерполиэлектrolитных комплексов – продуктов взаимодействия противоположно заряженных ионных полимеров. Представлены результаты лабораторных экспериментов, полевых испытаний и практического применения кондиционеров. Подробно описан новый тип почвенных кондиционеров на основе интерполиэлектrolитных комплексов, рассмотрены перспективы их применения в противозерозионных технологиях.

DOI: 10.31857/S2308114721020060

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из главных проблем мирового земельного фонда является деградация сельскохозяйственных земель [1–3]. Причины ухудшения качества почв различны. В первую очередь, это естественные процессы водной и ветровой эрозии. Под этим термином понимают разрушение верхних, наиболее плодородных горизонтов и подстилающей почвообразующей породы поверхностными водами и ветром [4, 5]. Наибольших размеров эрозия почвы достигает на распаханых землях, особенно на почвах легкого механического состава [6]. В последнее время роль эрозионных факторов в деградации земель заметно возросла вследствие изменения глобальных климатических условий [7]. В дополнение к природным факторам развитие эрозии усугубляется неосмотрительной хозяйственной деятельностью человека: нарушением правил агротехники, избыточным (неконтролируемым) выпасом скота, вырубкой охранных лесов, распаханьем склонов, изъятием плодородных почв под строительство [8].

По данным Программы Организации Объединенных Наций по окружающей среде [9] деградация подвергается треть поверхности Земли, что влияет на жизнь более 1 млрд человек более чем в ста странах. Только из-за эрозии ежегодно из

сельскохозяйственного оборота выпадает 6–7 млн гектаров [10]. Одним из глобальных последствий эрозионных процессов является образование антропогенных пустынь. Их площадь постоянно увеличивается, и к концу 2000-х годов она превысила 9 млн кв. км, что составляет 7% всего земельного фонда планеты и треть от общей площади пустынь [11].

В России деградации подвержено более трети сельскохозяйственных земель [12]. Деградация распространилась на самые плодородные и ценные почвы – черноземы, составляющие более 40% всей площади пахотных угодий страны. В центральной части России 34% пахотных земель и 51% пастбищных площадей подвержены водной эрозии; 18 и 15%, соответственно, воздушной эрозии; ежегодный смыв почвы с обрабатываемых земель составляет 0.56 млрд т [12]. Антропогенное опустынивание частично охватило около 100 млн га в пределах 35 регионов России [13]. Так, на территории республики Калмыкия сформировалась первая, и пока единственная, пустыня Европы [14].

Хотя почву и принято считать возобновляемым ресурсом, для естественного формирования (восстановления) ее верхнего слоя в 2 см требуется от 300 до 1000 лет [15]. Иными словами, возобновление почвы происходит за время жизни нескольких поколений. В связи с этим, защита и ра-

циональное использование почвенных ресурсов становится важнейшим элементом современной политики управления национальным природным фондом, охраны окружающей среды и развития агропромышленного комплекса.

Во многих странах ведутся работы по созданию эффективных способов стабилизации почв и грунтов, использование которых могло бы предотвратить или хотя бы уменьшить наносимый эрозией ущерб. Ниже перечислены основные меры по борьбе с эрозией почв.

Биологические методы — искусственное лесонасаждение, создание ветрозащитных и водорегулирующих лесополос, защита зеленых оазисов, водоохранные лесные насаждения вокруг прудов и водоемов, лесовозобновление [16–18]. Такие методы дешевы и экологически безопасны, однако формирование лесополос и тем более лесных массивов требует довольно длительного времени.

Методы рационального земледелия с заметно меньшим механическим воздействием на почву (прямой посев и мульчирующий посев), введение почвозащитных севооборотов, полосное размещение культур, контурная обработка почвы и другие [19, 20]. Эти методы обладают рядом преимуществ, однако темпы их внедрения отстают от ожидаемых, что связано с традиционной консервативностью фермерских хозяйств, ограниченным доступом к финансовым ресурсам для покупки нового оборудования и материалов, отсутствием необходимой информации и рядом других причин [21].

Механические методы — покрытие почвы соломными циновками, металлическими и полимерными сетками и пленками, трехмерными ячеистыми конструкциями (георешетками), пластиковой и природной мульчей и другое [22, 23]. Однако такие конструкции не отличаются прочностью, неустойчивы в кислых почвах, осложняют посадочную работу и могут повредить росту растений.

Инженерно-технические методы — водосберегающие технологии орошения с использованием современных энергосберегающих технологий, засев с воздуха с целью восстановления растительного покрова, водозадерживающие валы и каналы, устройство плотин и запруд в оврагах [24, 25]. Данные методы не всегда применимы в труднодоступных районах, часто малоэффективны, требуют выделения больших территорий.

Химические методы, включающие использование различных веществ для стабилизации почв: нефтеотходов, водно-битумных смесей, силикатов, бентонитовой глины и другое [26–28]. Нефтеотходы и битумные смеси оказывают негативное воздействие на окружающую среду, силикатные композиции закисляют почву и снижают ее биопродуктивность, глинистые материалы не

обеспечивают требуемого влагопоглощения (вагоудержания).

Особняком в этом списке стоят стабилизаторы почв на основе полимеров. Последние представляют интерес по ряду причин: большого выбора коммерчески доступных образцов разного химического состава и пространственной организации (архитектуры), растворимости в воде, химической устойчивости в широком интервале температуры, приемлемой цены.

ПЕРВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ

Полимеры начали использовать для защиты почв от эрозии в 50-х годах XX столетия. На первом этапе основные работы выполнялись с участием природных полимеров — полисахаридов, имеющих родственную с почвенным органическим веществом структуру. В частности, были протестированы соли альгиновой кислоты, их эффективность оказалась невысокой: приемлемого результата удалось достичь лишь при внесении нескольких тонн полимера на гектар [29–31]. В дополнение к этому, такое количество альгината заметно снизило доступное растениям содержание азота в почве до уровня дефицита. В число первых полимерных стабилизаторов вошли также производные целлюлозы: ацетилцеллюлоза, метилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза [29, 31–33]. Эти полимеры связывались с органическими частицами почвы (илом) и с минеральными (глинистыми) компонентами, что в конечном итоге способствовало формированию крупных почвенных агрегатов. Общим свойством всех полисахаридов была высокая скорость деструкции под действием почвенной микрофлоры, что заметно снижало структурирующий эффект таких полимеров.

Позднее в масштабные исследования по стабилизации почвы были активно включены синтетические полимеры, первые коммерческие образцы которых получили собирательное название “Krilium” и представляли собой сополимеры малеиновой кислоты с винилацетатом или изобутиленом и гидролизованный полиакрилонитрил [34].

Такие (со)полимеры относятся к большой группе “искусственных структурообразователей (кондиционеров)” или “soil conditioners” в англоязычной литературе. Под этими терминами понимают любое синтетическое или химически модифицированное природное вещество (не только полимер), которое стабилизирует почвенные агрегаты и(или) благоприятно воздействует на структуру и(или) физические свойства почв. В Советском Союзе наибольшее распространение получили структурообразователи гидролизованного ПАН (его вариации с разной долей карбоксильных групп) и поливиниловый спирт. Результаты лабораторных и полевых испытаний поли-

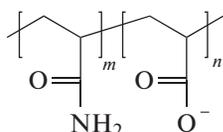
меров-структурообразователей на территории бывшего СССР и достижения советских ученых в этой области обобщены в книге А. Кульмана “Искусственные структурообразователи почвы” [35] и монографии А.В. Смагина “Теория и практика конструирования почв” [36].

В достаточно типичном способе нанесения полимеры распределяли на глубину от 10 до 30 см почвенного слоя и перемешивали для структурирования в объеме. Многочисленные исследования показали, что синтетические полимеры положительно воздействуют на структуру почвы в дозах 0.1–1.0% от массы сухого субстрата [37]. Обработка полимерами снижала долю пылеватых, т.е. относительно мелких фракций в почве с высоким содержанием ила и глины и увеличивала на 20–300% содержание агрономически ценных водпрочных агрегатов размером 0.25 мм и выше [38, 39]. На поверхности песка и песчаных почв происходило формирование тонких корок, которые обеспечивали защиту почвы и грунта от воздушной эрозии, но вместе с тем размывались потоками воды.

Несмотря на общие оптимистичные результаты, подавляющая часть коммерческих полимеров не пользовалась должным спросом на рынке из-за их высокой на тот момент стоимости, большого расхода, достигавшего от сотен килограммов до нескольких тонн полимера на гектар, и невоспроизводимости результатов при обработке почв различной текстуры. К концу XX века в качестве основного синтетического структурообразователя (кондиционера) начал рассматриваться полиакриламид (ПАМ), стабильно демонстрировавший высокую эффективность в улучшении физического состояния почв сельскохозяйственного назначения и уменьшении их водной и ветровой эрозии.

ПОЛИАКРИЛАМИДНЫЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ ПОЧВЫ

Термин “полиакриламид” свободно используется в литературе для описания любого (со)полимера с акриламидными звеньями в цепи. На рынке представлено большое разнообразие ПАМ различного состава: неионных, анионных и катионных со статистическим или блочным распределением звеньев в макромолекуле. В качестве структурообразователей агропочв используются, как правило, анионные ПАМ линейного строения – гидролизованый ПАМ и сополимеры акриламида и акриловой кислоты с варьируемой степенью полимеризации и плотностью ионных групп вдоль цепи [40, 41]:



В начале 90-х годов прошлого века появились статьи, в которых был описан новый способ модификации почвы полимерным кондиционером, согласно которому ПАМ растворяли в поливной воде и полученный раствор использовали для орошения в борозде, иногда применяли суспензию, полученную добавлением гипса к водному раствору ПАМ (рис. 1) [42–45]. Это был идеологический и технический прорыв в использовании почвенных кондиционеров в сельском хозяйстве. Вместо того чтобы вносить полимер в распаханное поле на глубину от 10 до 20 см, требовалось всего лишь приготовить его водный раствор и нанести поверх обрабатываемой площади. Сообщали о впечатляющем 97%-ном снижении потери сильно разрушаемой илово-суглинистой почвы после ее обработки анионным ПАМ, при этом полимер проникал на глубину не более 5 мм, именно в этом тонком приповерхностном слое прослеживалось улучшение структурного состояния почвы [43]. В январе 1995 года Министерство сельского хозяйства США выпустило временный стандарт использования ПАМ для защиты почв от эрозии при поливе в борозде [46]. Уже в 1996 году по этому стандарту в США было обработано около 200 тыс. га пахотных земель, что позволило спасти от эрозии при искусственном поливе около 10 млн тонн почвы. Накопленный опыт по тестированию рецептур ПАМ в лабораторных и полевых условиях отражен в ряде исчерпывающих обзоров [47, 48].

Один из основных критериев эффективности работы полимерных рецептур касается нормы расхода полимера (и тесно связанной с этим показателем концентрацией раствора ПАМ). И здесь приходится констатировать отсутствие согласованного подхода авторов в этом принципиальном вопросе. В рекомендациях Департамента транспорта США 2008 г. [49] оптимальной считается норма расхода 2/3 фунта ПАМ на 1 акр почвы, что эквивалентно норме расхода 0.75 кг ПАМ на гектар. Авторы некоторых работ [50–52] пишут об экономически обоснованной норме расхода 20 кг/га; норма расхода увеличивается до 40 кг/га [53] и может достигать 100 кг/га [54]. Также они сообщают об эффективности применения 0.5–1.0% водных растворов ПАМ для закрепления почвы при норме расхода 10 л/м² или 500–1000 кг/га [55, 56]. Таким образом, норма расхода представляет собой ориентировочный показатель, который сильно зависит от свойств полимера и обрабатываемой почвы, может быть как меньше, так и больше “среднестатистического”.

Представленное выше относится к обработке почвы с целью предотвращения водной эрозии. Что касается борьбы с ветровой эрозией, картина получается столь же неоднозначная. В работе Д.В. Армбруста 1999 г. [57] было показано резкое сокращение потери (до 2%) суглинистой почвы



Рис. 1. Защита почвы путем нанесения водной суспензии ПАМ–гипс (слева), воды (в центре, контроль) и водного раствора ПАМ (справа). Использовано с разрешения издательства “American Society of Agricultural and Biological Engineers”, copyright D.C. Flanagan et al. (2002) [45].

после ее обработки рецептурой ПАМ с нормой расхода 1.4–22.4 кг/га. Независимо от количества внесенного полимера, образовавшаяся на поверхности почвы корка сохранялась при действии ветра со скоростью 13.4 м/с (~50 км/ч). Дж.Дж. Хе в своей работе 2008 г. [58] описывает обработку суглинистых почв Монголии рецептурой ПАМ с нормой расхода 20 и 40 кг/га. Обработанная почва была подвергнута в течение 20 мин действию воздушного потока со скоростью 14 м/с (~50 км/ч); потери почвы составили от 2 до 18% в зависимости от содержания в ней глины и влажности. В модельном исследовании песок с размером зерен 0.25–1.50 мм обрабатывали рецептурой ПАМ с нормой расхода от 0.050 до 0.375 г/м² или 0.50–3.75 кг/га [59]. После высушивания образцов на поверхности песка формировались полимер-песчаные покрытия (корки), которые в течение 3 мин подвергали действию потока воздуха со скоростью 27.5 м/с (~100 км/ч). Даже минимальное количество добавленного полимера заметно (почти на два порядка) уменьшало количество унесенного ветром песка.

Механизм стабилизирующего действия полимеров, в том числе ПАМ, подробно обсуждается в литературе. Было показано, что совокупный результат зависит в основном от двух факторов: во-первых, свойств почвенного субстрата, прежде всего химической природы преобладающих минералов, и способа укладки частиц в составе твердой фазы; во-вторых, свойств и количества внесенного полимера. На поверхности почвенных частиц есть области (сайты) с различной аффинностью [60–62], участвующие в связывании водо-

растворимых полимеров. Неионогенные полимеры взаимодействуют с минеральными и органическими частицами почвы за счет водородных связей и вандерваальсовых сил. Катионные полимеры электростатически адсорбируются на отрицательно заряженных сайтах частиц; анионные полимеры связываются с катионными сайтами частиц через поливалентные ионы металлов либо адсорбируются на имеющихся в небольшом количестве катионных сайтах (рис. 2) [63–65].

В частности, учитывая такой механизм связывания с почвой полианионов, было показано, что совместное использование анионного ПАМ и гипса (или фосфогипса) в ряде случаев оказывается более эффективным для уменьшения стока и эрозии почв по сравнению с использованием одного ПАМ [65–67]. Гипс обеспечивает высвобождение Ca^{2+} в почвенный раствор и обмен между Na^+ на поверхности частицы почвы и Ca^{2+} в почвенном растворе [68]. Благодаря этому, он способствует взаимодействию анионных полиэлектролитов, в том числе ПАМ, с почвенными коллоидами.

Отмечено [35, 69], что полимеры с функциональными группами преимущественно взаимодействуют с глинистыми частицами в составе почв из-за большего количества заряженных сайтов на их поверхности. В результате происходит изменение поверхностных и коллоидных свойств почвенных частиц, формирование межчастичных полимерных мостиков, что приводит к закреплению структуры почвенных агрегатов и повышает сопротивление частиц смещению при естественных и искусственных механических нагрузках, в

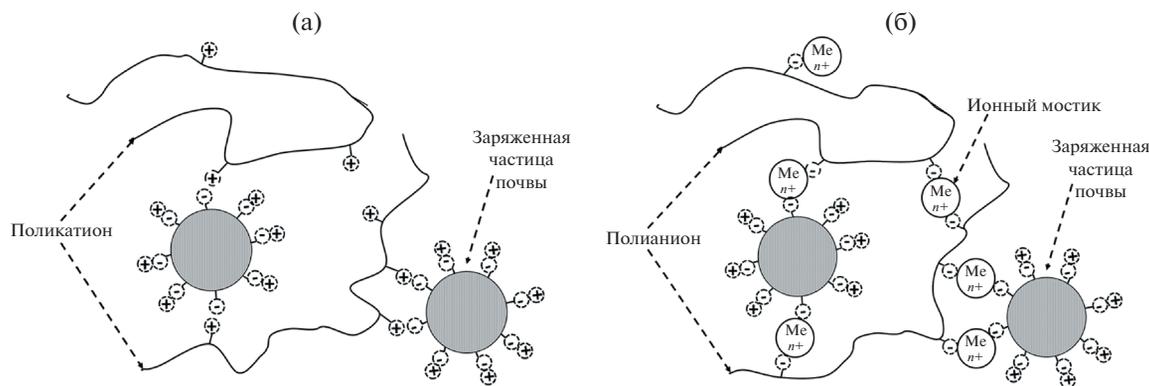


Рис. 2. Механизм взаимодействия катионных (а) и анионных полимеров (б) с частицами почвы.

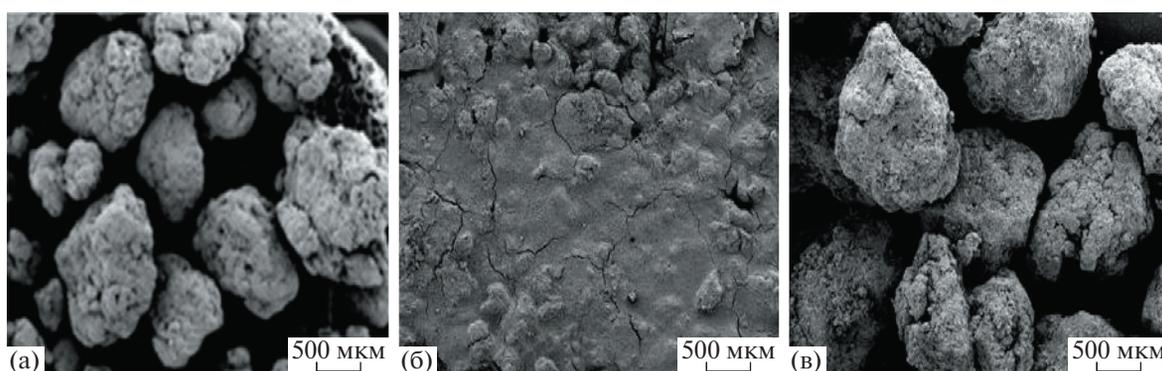


Рис. 3. Микрофотографии агрегатов тяжелосуглинистой почвы (чернозема) до (а), после обработки водой (б) и после закрепления катионным полимером и последующей обработки водой (в). Использовано с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.”, copyright I.G. Panova et al. (2020) [99].

том числе размыванию водой (рис. 3). Влияние типа заряженных групп в полимере на его связывание с отрицательно заряженными частицами глины предсказуемо уменьшается в ряду катионный > неионный > анионный [70]. Столь же ожидаемо эффективность связывания полимера повышается с ростом его ММ [63]. Адсорбция анионного ПАМ зависит от природы глинистых частиц, например иллит – один из минералов в составе глин – сорбирует в 200–400 раз больше полимера, чем другой глинистый минерал смектит [70]. При связывании с почвой анионный ПАМ адсорбируется преимущественно на внешних поверхностях почвенных агрегатов [71]. Присутствие органического вещества в почве снижает адсорбцию полимера, по-видимому, за счет конкурентного “мостикового” связывания органического вещества с активными сайтами на поверхности минеральных частиц через ионы поливалентных металлов [72].

При обработке полимерами неструктурированного песка и грубодисперсных песчаных почв на поверхности формируется защитная композиционная корка, в которой частицы субстрата

“склеены” друг с другом полимерными пленками (рис. 4).

На сегодняшний день ПАМ остается препаратом выбора для обработки почв сельскохозяйственного назначения, хотя у него есть ряд существенных недостатков. Главным из них является присутствующий в ПАМ незаполимеризованный мономер – акриламид. ПАМ нетоксичен для людей, животных, рыб или растений, в то время как мономер может проникать в организм при вдыхании и попадании на кожу и вызывать нейротоксическое, канцерогенное и мутагенное действие [73, 74]. В промышленно выпускаемых ПАМ предельно допустимое содержание остаточного акриламида не превышает 0.05% от массы продукта. Однако для поддержания структурирующего действия полимера требуется регулярная обработка почвы полимером. Поэтому следует ожидать накопления ПАМ в почве и поддержания стабильной концентрации акриламида в сточных водах. Кроме того, ПАМ в водном окружении спонтанно гидролизует с образованием аммиака и звеньев акриловой кислоты [40, 75], что может вли-

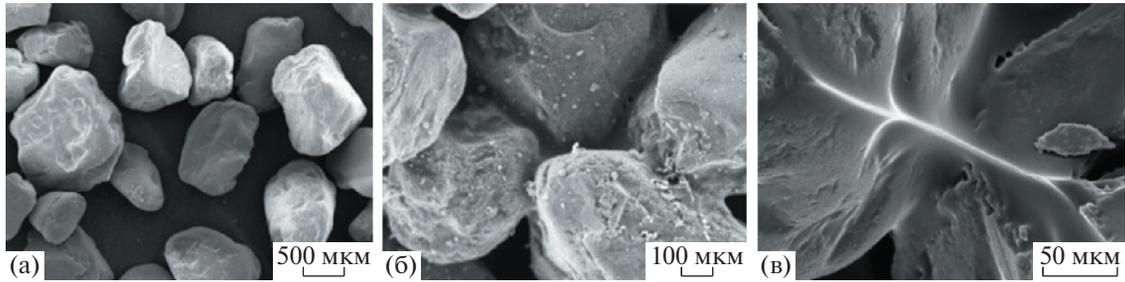


Рис. 4. Песок до (а) и после обработки водным раствором катионного полимера (б, в).

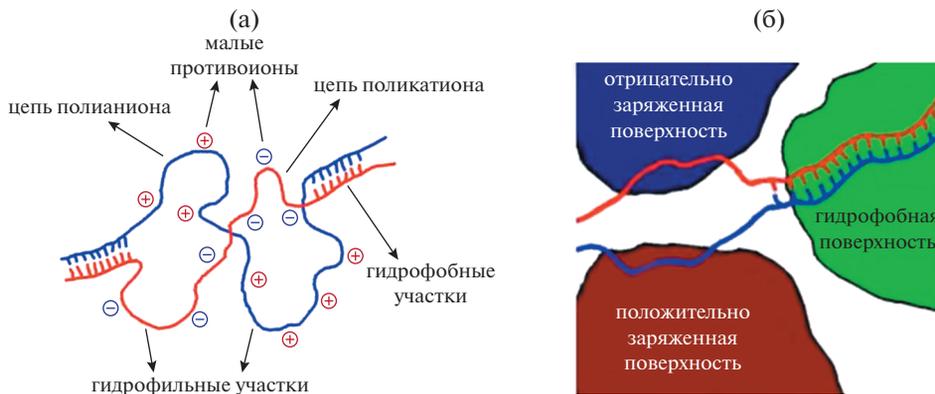
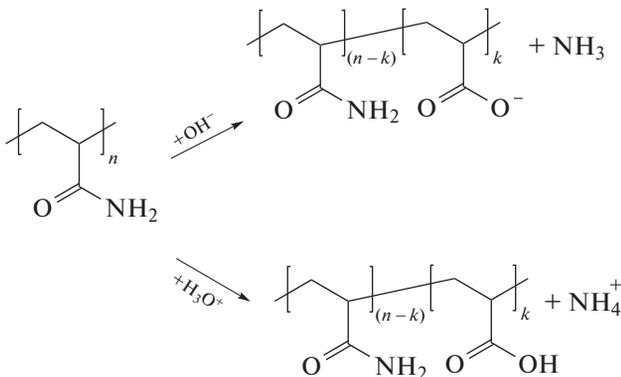


Рис. 5. Интерполиэлектролитный комплекс (а) и его связывание с частицами почвы (б) (схематическое изображение). Использовано с разрешения издательства “Elsevier”, copyright A.V. Zezin et al. (2015). Сделан перевод на русский язык [78].

ять на его способность связываться с частицами почвы [41, 76]:



Перечисленные проблемы требуют поиска новых решений, способных заменить технологию ПАМ на рынке почвенных кондиционеров.

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ПРОТИВОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОЧВ И ГРУНТОВ

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), сформированные из двух линейных противоположно

жно заряженных полимеров катионного и анионного, впервые были описаны более 50 лет назад. В зависимости от заряд-зарядового соотношения компонентов могут быть получены: нерастворимые в воде стехиометричные поликомплексы и нестехиометричные поликомплексы, несущие избыточный положительный либо отрицательный заряд, которые растворимы в воде и водно-солевых растворах. Фактически поликомплексы представляют собой блок-сополимеры, содержащие протяженные гидрофильные и гидрофобные блоки (рис. 5а). Первые представлены разобщенными участками противоположно заряженных полимерных цепей, вторые двутяжевыми последовательностями, сформированными катионными и анионными звеньями обоих полимеров [77, 78].

Полифункциональная природа ИПЭК позволяет им выступать в качестве эффективных связывающих различных коллоидных дисперсий и сыпучих тел, включая почву и грунты. Выше отмечалось [60–62], что на поверхности почвенных частиц присутствуют сайты различной аффинности. Гидрофильные блоки поликомплексов связываются с противоположно заряженными областями на поверхности частиц почвы и склеивают

их (рис. 5б). Гидрофобные блоки вызывают тот же эффект, но только в отношении гидрофобных участков склеивающихся частиц (последние в большом количестве присутствуют на поверхности многих почвенных частиц [60]).

Исторически первыми в качестве структурообразователей были использованы стехиометрические комплексы [78, 79]. Такие комплексы нерастворимы в воде, для их нанесения на поверхность почвы были разработаны два подхода. Первый (двухрастворный) заключается в последовательном нанесении двух водных растворов противоположно заряженных полимеров в эквивалентном соотношении. ИПЭК образуется в момент нанесения второго раствора на поверхность, предварительно пропитанную первым раствором. Согласно второму (однорастворному) способу, конечная рецептура получается путем смешивания водных растворов катионного и анионного полимеров в присутствии низкомолекулярного электролита (соли). При таком подходе электростатическое взаимодействие между обоими полимерами экранируется малыми противоионами, что позволяет получить гомогенный водно-солевой раствор двух невзаимодействующих полимеров, который и наносится на поверхность почвы. Вымывание соли атмосферными осадками или в ходе искусственного орошения (ирригации) инициирует образование ИПЭК.

В обоих случаях при высыхании почвы, пропитанной полимерным раствором (или растворами), происходит формирование композиционных полимерно-почвенных покрытий либо на поверхности почвы, либо на поверхности почвенных агрегатов, которые защищают почвы различной текстуры от ветровой и водной эрозии. Существенно, что полимерно-почвенное покрытие проницаемо для воды и воздуха и не ухудшает аэрации нижних необработанных слоев [78]. Для получения рецептур можно использовать коммерчески доступные ионные полимеры (полиэлектролиты): гидролизованный ПАН, полиакриловую кислоту (ПАК), карбоксилатные латексы, аминоксодержащие мочевино-формальдегидные олигомеры (МФО), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), полиимины, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), лигносульфонат, соли гуминовых кислот, хитозан и другие.

Экспериментальным путем были подобраны оптимальные условия приготовления полимерных рецептур и их нанесения на обрабатываемую поверхность. Наиболее часто используемые рецептуры представляют собой 1–2 мас. % водные растворы полимеров или смесей двух полимеров с нормой расхода 1–2 л/м² [78], что суммарно составляет от 100 до 400 кг полимера на 1 га. При этом результат может сильно зависеть от типа обрабатываемой почвы (грунта), химического со-

става и ММ полимера или размера полимерных частиц, если подразумеваются полимерные дисперсии. Количество наносимой рецептуры может меняться как в сторону уменьшения (например, при использовании полимеров с высокой ММ), так и в сторону увеличения (например, в случае грубых полимерных дисперсий).

Однорастворная рецептура ММ-1 – водный раствор гидролизованного ПАН (1 мас. %), ПДАДМАХ (1 мас. %) и КNO₃ (5 мас. %) – была использована для закрепления песчаного грунта с частицами размером менее 0.25 мм [80–82]. При нанесении стехиометричных ИПЭК формировались корки, которые выдерживали механическую нагрузку до 2.5 кг/см² (25 кН/м²), что в 1.5–2 раза превышало разрушающую нагрузку покрытий, сформированных частицами грунта и индивидуального полимера (гидролизованного ПАН либо ПДАДМАХ). В течение 20 мин атмосферные осадки интенсивностью 20 мм/ч практически не влияли на механическую прочность покрытий. При действии ветра со скоростью 7.5–30.0 м/с (т.е. вплоть до 100 км/ч) количество унесенного грунта не превышало 0.05 г/см², что было в 60–100 раз меньше уноса грунта с незакрепленных полимерами образцов. В реальных условиях (на открытой местности) устойчивость защитных покрытий к атмосферному воздействию сохранялась, по крайней мере, в течение года.

Стехиометричные ИПЭК из анионной ПАК и катионного ПДАДМАХ заметно улучшали качество земель сельскохозяйственного назначения [83, 84]. Обработка ИПЭК приводила к укрупнению почвенных частиц и увеличению доли агрономически ценных агрегатов размером >0.25 мм до 65%. Индивидуальные полимеры также способствовали агрегации почвы, но гораздо в меньшей степени.

Однорастворная рецептура, близкая по составу к ММ-1, была протестирована в Японии на предмет стабилизации неструктурированного (песчаного) грунта [85] с нормой расхода 1–3 л/м². Корки, образовавшиеся после высушивания, были подвергнуты водной эрозии в лабораторных условиях: осадки интенсивностью 70 мм/ч направлялись на образцы в течение 2 ч. Потеря почвы уменьшалась с увеличением количества нанесенного поликомплекса и составила 3 г/м² для нормы расхода полимерной рецептуры 3 л/м².

Интересные примеры использования местного сырья для производства рецептур ИПЭК описаны в работах латвийских ученых [86, 87]. Основной создатель ИПЭК послужил анионный лигносульфонат, распространенный коммерческий продукт переработки древесины, в качестве катионного полимера были использованы олигомерные амины и поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилат. Общая концентрация полимеров состав-

ляла 22 мас. % с нормой расхода 1.5–3.0 л/м². Таким образом, на 1 га поверхности наносили до 6 т полимеров, что, по-видимому, было связано с плохой растворимостью лигносульфоната. Однако столь впечатляющий расход компенсировался низкой стоимостью полимера, полученного на предприятиях местной промышленности. Полимерно-почвенные покрытия толщиной 5–10 мм успешно противостояли действию ветра (вплоть до скорости 25 м/с) и дождя, снижая унос почвы на 20–25% после семикратного воздействия воздушного потока и на 30–45% при однократном дождевании.

Стехиометричные ИПЭК из КМЦ и аминоксодержащих МФО были использованы для подавления распространения мелкодисперсного песка на территории высохшего Аральского моря. Формирование 5 мм корки на поверхности солончака и бархана блокировало эрозию при порывистом ветре, продолжавшемся в течение 5 ч, в то время как на необработанных полимерной рецептурой участках унос песка составлял 30–40 см по высоте [88].

Структурирование почвы в условиях опустынивания описано в работах [89, 90]. Обработка почвы рецептурой ИПЭК из двух полисахаридов – катионного хитозана и анионного альгината (либо анионной КМЦ) – привела к повышению механической прочности почвенных агрегатов в 1.5–2 раза по сравнению с обработкой индивидуальными полимерами и повысила влагостойкость и водопроницаемость почвы.

Стехиометричные ИПЭК широко применялись для ликвидации последствий техногенных катастроф, связанных с выбросом большого количества токсичных веществ и их последующего осаждения на прилегающих территориях. Начало такому использованию ИПЭК было положено в 1986 году при ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС [91]. Обработка поверхности почвы в зоне отчуждения АЭС рецептурой МТ-1 позволила снизить удельную активность аэрозоля в потоке воздуха над почвой в 10–50 раз и продемонстрировало эффективность предложенного подхода для предотвращения миграции радионуклидов.

Позднее эта же технология с добавлением бентонитовой глины – эффективного минерального сорбента тяжелых металлов – была использована для фиксации радиоактивных элементов, образовавшихся после аварии на АЭС Фукусима-1 в Японии. После формирования поверхностной полимерно-почвенной корки толщиной 5 мм и ее последующего механического удаления степень дезактивации территории составила 91–96% [92].

НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ПРОТИВОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОЧВ И ГРУНТОВ

В последние годы растет интерес к нестехиометричным интерполиэлектродитным комплексам, которые в отличие от стехиометричных формируют прозрачные или дисперсионно-устойчивые растворы (суспензии) [93]. Это создает новые возможности использования нестехиометричных ИПЭК для решения природоохранных задач, поскольку позволяет работать с термодинамически и (или) кинетически стабильными рецептурами. При этом отпадает необходимость двукратного полива территории, как того требует двухрастворная технология, и практически исключается избыточное засоление почвы, что типично при использовании однорастворной технологии (детали см. выше).

Первыми для обработки почвы были предложены отрицательно заряженные нестехиометричные ИПЭК из анионной ПАК и катионного ПДАДМАХ [94]. Такие комплексы формируют устойчивые водные дисперсии при условии, что доля анионных групп ПАК, нейтрализованных катионными группами ПДАДМАХ, не превышает 40%. Позднее были описаны поликомплексы, сформированные анионными гуматами калия и ПДАДМАХ [95–97]. Водные растворы таких комплексов в зависимости от состава гомогенны или представляют собой тонкие дисперсии, которые сохраняют устойчивость, т.е. не агрегируют и не расслаиваются, при всех соотношениях компонентов. Такое свойство является привлекательным с практической точки зрения, поскольку позволяет получать комплексы требуемого состава, что важно для почв различного происхождения и морфологии. Дополнительный интерес к таким рецептурам связан с тем, что гуматы калия широко применяются в агрохимии в качестве удобрений для почв с низким содержанием органических веществ и иммуностимуляторов для растений [98].

Рецептуры нестехиометричных ИПЭК нанесли на поверхность почвенных субстратов в виде 1 мас. % растворов (суспензий) с нормой расхода 2–3 л/м², что соответствовало 200–300 кг полимера на 1 га. Таким путем стабилизировали кварцевый песок [95, 96] и дерново-подзолистую супесчаную почву [94, 97]. Формирование поверхностной корки, состоявшей из полимера и частиц песка (почвы), предотвращало унос песка (почвы) при скорости ветра до 12–15 м/с (рис. 6).

Наиболее прочные корки создавались нестехиометричными ИПЭК с избытком катионного полимера. В качестве примера на рис. 7а представлены данные по прочности корок, полученных

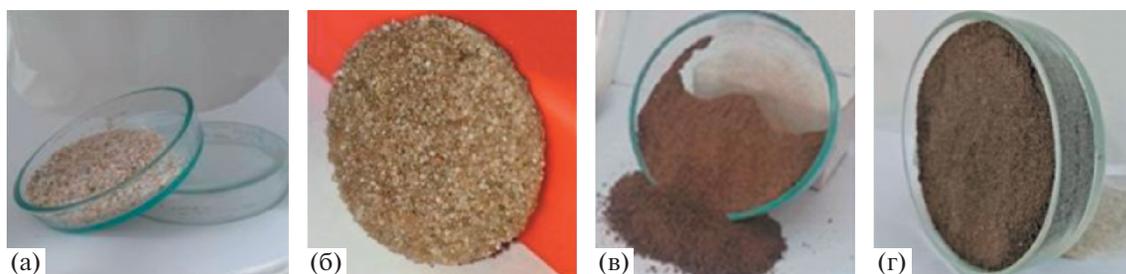


Рис. 6. Кварцевый песок (а) и корка, полученная обработкой песка раствором нестехиометричного ИПЭК (б), дерново-подзолистая супесчаная почва (в) и корка, полученная обработкой почвы раствором нестехиометричного ИПЭК (г); ПАК–ПДАДМАХ / нестехиометричный ИПЭК (1/3). Использовано с разрешения издательства “Elsevier”, copyright I.G. Panova et al. (2020) [96].

обработкой песка водными растворами комплексов, сформированных из катионного ПДАДМАХ и анионных гуматов калия. Однако такие корки показали слабую сопротивляемость водной эрозии (рис. 7б). Наибольшую устойчивость в этом случае продемонстрировали корки из нестехиометричных ИПЭК с высокой долей гидрофобных фрагментов, т.е. поликомплексы, в которых полимер, взятый в недостатке, нейтрализовал 60–80% звеньев второго полимера.

Методами микроскопии было показано, что нестехиометричные ИПЭК покрывают частицы почвы или песка и связывают их в крупные агрегаты только в области контактов частиц, что ведет к получению прочных композиционных покрытий с хорошо развитым поровым пространством. Последнее принципиально для обеспечения прорастания и развития сельскохозяйственных культур.

В работе И.Г. Пановой 2020 г. [99] проведена оценка стойкости тяжелосуглинистой почвы (чернозема) к водной эрозии до и после ее обработки 1%-ными растворами двух нестехиометричных ИПЭК отрицательно и положительно заряженными, а также стехиометричным ИПЭК из гуматов калия и ПДАДМАХ при норме расхода 2 л/м². Наилучший стабилизирующий эффект получен для нестехиометричного ИПЭК с трехкратным избытком катионных ПДАДМАХ групп. Обработка чернозема таким комплексом сдвигает распределение водостойких агрономически ценных агрегатов и микроагрегатов почвы в сторону частиц большего размера, что отражает повышение прочности контактов внутри почвенных агрегатов. Такая обработка обеспечивает противозерозионную защиту почвы в ходе нескольких последовательных циклов “полив–сушка” с возрастающей скоростью водного потока (рис. 8а, кривая 4) и предотвращает размывание агрегатов чернозема и растрескивание почвы при высыхании (рис. 8б, фото 4). Существенно, что нестехиометричный ИПЭК не закрывает поры в почвенном слое, поэтому воздухо- и водообмен в

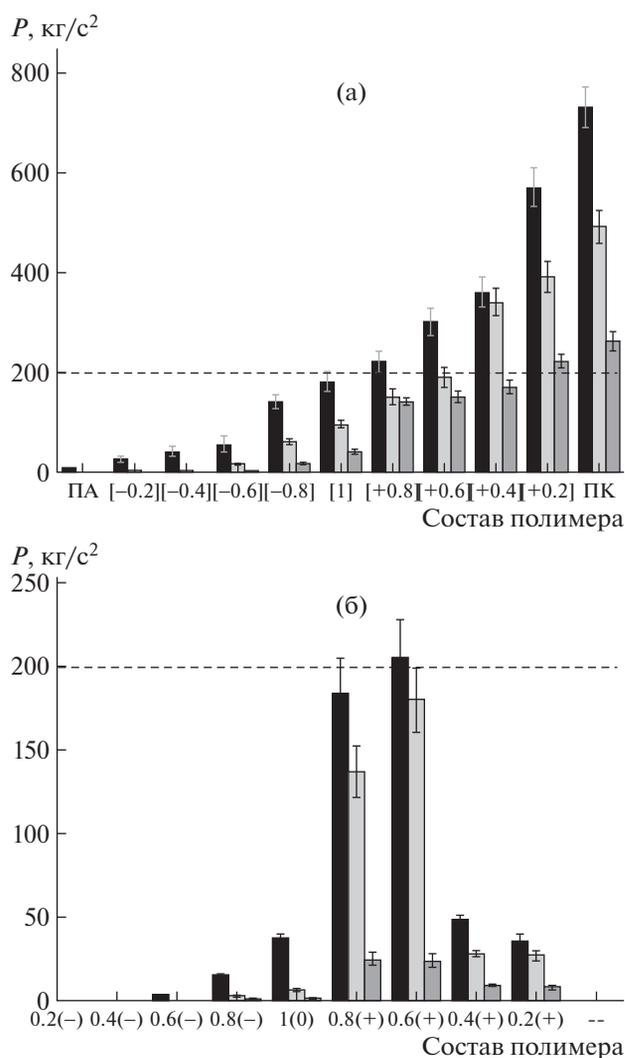


Рис. 7. Зависимости пенетрационной прочности полимерно-песчаных покрытий от состава ИПЭК гуматы калия–ПДАДМАХ до (а) и после обработки водой (б). Песок с размерами зерен 0.1–0.2 мм (темные колонки), 0.5–1.0 (светло-серые), 2–3 мм (темно-серые). Использовано с разрешения издательства “Elsevier”, copyright I.G. Panova et al. (2020). Сделан перевод на русский язык [96].

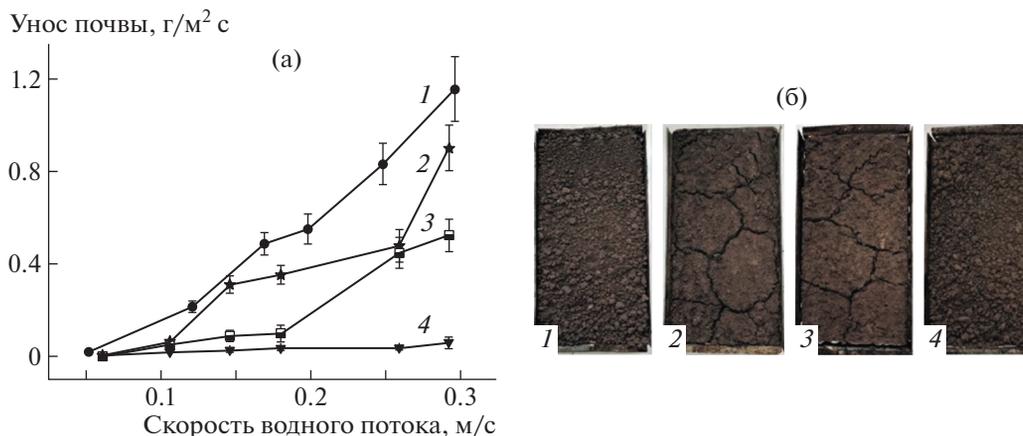


Рис. 8. а – Зависимость количества смытой почвы (чернозема) от скорости водного потока. Исходный чернозем (1) и чернозем, обработанный отрицательно заряженным нестехиометричным ИПЭК (2), электронейтральным стехиометричным ИПЭК (3) и положительно заряженным нестехиометричным ИПЭК (4). б – Фотографии исходного чернозема (1) и чернозема, обработанного поликомплексами тех же составов (2–4). Использовано с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.”, copyright I.G. Panova et al. (2020). Сделан перевод на русский язык [99].

черноземе, обработанном этим комплексом, сохраняется.

Таким образом, состав нестехиометричного ИПЭК и свойства почвы (грунта) решающим образом определяют эффективность структурирующего действия поликомплексов. Для почв и песка с высоким содержанием последнего наибольший закрепляющий эффект был получен от положительно заряженных нестехиометричных ИПЭК с высокой долей скомпенсированных зарядов. Для повышения противозерозивной стойкости хорошо структурированной почвы (чернозема) с высоким содержанием органического вещества и глины нужно использовать положительно заряженные нестехиометричные ИПЭК с высокой плотностью заряда.

В дополнение к способности укреплять неструктурированные почвы нестехиометричные ИПЭК могут быть использованы в качестве детоксикантов [94, 97]. Эффективность анионных гуматы калия–ПДАДМАХ была ярко продемонстрирована в ходе фитотестирования поликомплексов на примере высокочувствительной тест-культуры кресс-салата [97]. Семена, помещенные в чашки Петри, прорастали в дистиллированной воде или в 0.3 моль/л водном растворе CuSO_4 в отсутствие или в присутствии полимерных композиций разного состава (рис. 9). Анионные нестехиометричные ИПЭК связывали токсичные ионы тяжелого металла и инициировали тем самым прорастание семян в среде со значительным избытком Cu^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эрозия – один из наиболее интенсивно протекающих процессов разрушения почвенного покрова. Для его восстановления требуется несколько сотен лет. Во многих странах ведутся работы с целью минимизировать последствия эрозионных процессов. Традиционные методы борьбы с эрозией – биологический, инженерно-технический и рационального земледелия – показали свою способность восстанавливать или сохранять качество почвенного покрова, но они требуют длительного времени, большого объема земляных работ и затратны с экономической точки зрения. На этом фоне выделяются химические средства борьбы с эрозией, предполагающие использование различных веществ, часто отходов многотоннажных производств, таких как нефтеперерабатывающего, деревообрабатывающего, строительного и других. Однако данные вещества могут оказывать негативное воздействие на окружающую среду: закислять почву, быть источником токсических загрязнений, влиять на влагопоглощение (влагоудержание) и в конечном итоге снижать биопродуктивность почвы.

Среди химических стабилизаторов почв выделяются рецептуры на основе полимеров по причине большого выбора коммерчески доступных образцов, растворимости в воде, химической устойчивости в широком интервале температуры и приемлемой стоимости. К концу XX века в качестве основного синтетического структурообразователя-кондиционера начали рассматривать полиакриламид с его высокой противозерозивной активностью. Вместе с тем, коммерческие образцы ПАМ содержат нейротоксин акриламид, который может накапливаться в почве и перено-

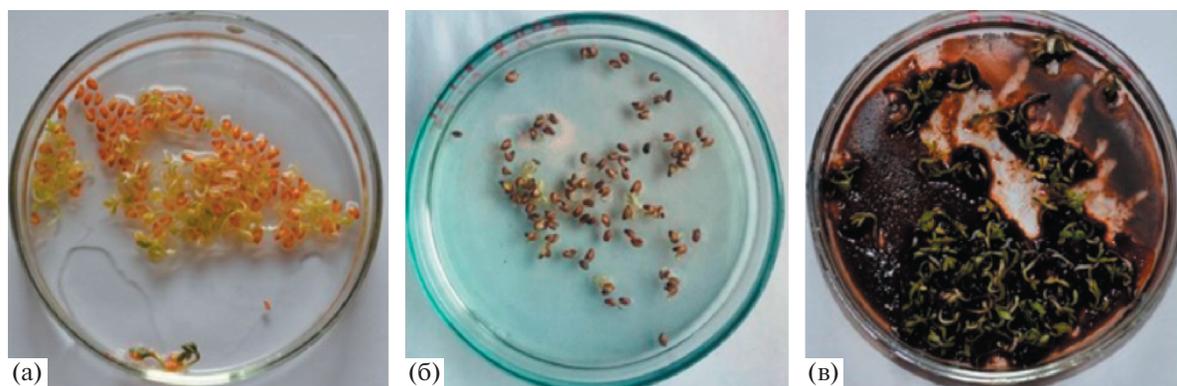


Рис. 9. Прорастание семян кресс-салата в дистиллированной воде (а), 0,3 моль/л растворе CuSO_4 (б) и смешанном растворе 0,3 моль/л CuSO_4 + 1% анионного нестехиометричного ИПЭК гуматы калия–ПДАДМАХ (в). Использовано с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.”, copyright I.G. Panova et al. (2019). Сделан перевод на русский язык [99].

ситься сточными водами на большие расстояния. Кроме того, ПАМ в водном окружении спонтанно гидролизуются с образованием аммиака и звеньев акриловой кислоты, что может сказаться на структурирующей способности полимера.

В качестве альтернативы ПАМ авторы рассматривают кондиционеры, полученные из интерполиэлектrolитных комплексов – продуктов взаимодействия противоположно заряженных ионных полимеров. Результаты лабораторных экспериментов, полевых испытаний и практического использования ИПЭК свидетельствуют о высокой структурирующей способности таких рецептур. Авторами разработан новый тип почвенных кондиционеров на основе нестехиометричных ИПЭК – однорастворные водные рецептуры с минимальным содержанием низкомолекулярной соли и возможностью подстройки структуры ИПЭК под состав и свойства стабилизируемой почвы, что делает перспективным использование новых кондиционеров в противоэрозийных технологиях.

Работа выполнена в рамках проекта “Фундаментальные основы создания безотходных производств полимеров и полимерных материалов с программируемым сроком службы, отвечающих современным экологическим требованиям (Полимеры будущего)” (№ АААА-А20-120112390018-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolff S., Schrammeijer E.A., Schulp C.J.E., Verburg P.H. // *Global Environmental Change*. 2018. V. 52. P. 259.
2. Lal R. // *J. Soil Water Conserv.* 2018. V. 73. № 4. P. 100a.
3. Яковлев А.С., Макаров О.А., Евдокимова М.В., Огородников С.С. // *Почвоведение*. 2018. № 9. P. 1167.
4. Iturri L.A., Avecilla F., Hevia G.G., Buschiazzo D.E. // *Geoderma*. 2016. V. 264. P. 42.
5. Mengistu D., Bewket W., Lal R. // *Land Degrad. Development*. 2016. V. 27. № 6. P. 1603.
6. Vanwalleghem T., Gómez J.A., Infante Amate J., González de Molina M., Vanderlinden K., Guzmán G., Laguna A., Giráldez J.V. // *Anthropocene*. 2017. V. 17. P. 13.
7. Brevik E.C., Cerdà A., Mataix-Solera J., Pereg L., Quinton J.N., Six J., Van Oost K. // *Soil*. 2015. V. 1. № 1. P. 117.
8. Бродский А.К., Сафронова Д.В. // *Биосфера*. 2017. V. 9. № 1. P. 48.
9. ООН Desertification, Land Degradation and Drought. <https://sustainabledevelopment.un.org/topics/desertificationlanddegradationanddrought>. 14 июня 2020.
10. Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН. Agriculture and Food Security. <http://www.fao.org/3/x0262e/x0262e05.htm>. 15 июля 2020.
11. Лукьянова Н.С. География: учебник. Москва: КНОРУС, 2019.
12. Минприроды России. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году”. М.: НИИ-Природа, 2017.
13. Хитров Н.Б., Иванов А.Л., Завалин А.А., Кузнецов М.С. // *Вестн. аграрной науки*. 2007. V. 9. № 6. P. 29.
14. Балинова Т.А., Мучкаева Г.М., Джаринов О.В., Василенко А.Е., Ермолин А.В., Балинов А.С. // Сб. тр. конф. “Социально-экономические и экологические аспекты развития Прикаспийского региона”. 2019. P. 597.
15. Willis W.O., Evans C.E. // *J. Soil Water Conserv.* 1977. V. 32. P. 258.
16. Трещевская Э.И., Панков Я.В., Трещевский И.В. // *Изв. Самарского науч. центра РАН*. 2012. V. 14. № 1–9. P. 2447.
17. Хасанова Р.Ф., Суюндуков Я.Т. // *Фундаментальные исследования*. 2011. V. 3. № 12. P. 530.

18. Полякова Н.В., Платонычева Ю.Н. // Вестн. Нижегородской гос. сельскохозяйственной академии. 2016. № 2. P. 13.
19. Соколова И.А., Долгополова Н.В. // Региональные геосистемы. 2014. V. 26. № 3 (174). P. 133.
20. Mehra P., Baker J., Sojka R.E., Bolan N., Desbiolles J., Kirkham M.B., Ross C., Gupta R. *Advances in Agronomy*. Cambridge: Academic Press, 2018.
21. Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН. Почвозащитное и ресурсосберегающее земледелие: теория и методика исследований. Анкара: Субрегиональное отделение Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций по Центральной Азии, 2015.
22. Prosdocimi M., Tarolli P., Cerdà A. // *Earth-Sci. Rev.* 2016. V. 161. P. 191.
23. Kharazmi R., Tavili A., Rahdari M.R., Chaban L., Panidi E., Rodrigo-Comino J. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2018. V. 190. № 6. P. 356.
24. Петелько А.И., Новиков Н.Е. // Вестн. агропром. комплекса Ставрополя. 2016. V. № 2. P. 242.
25. Барабанов А.Т. // Изв. Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. 2015. № 2 (38). P. 22.
26. Baghini M.S., Ismail A., Naseralavi S.S., Firoozi A.A. // *Int. J. Pavement Res. Technol.* 2016. V. 9. № 4. P. 321.
27. Gholami L., Karimi N., Kavian A. // *CATENA*. 2019. V. 182. P. 104151.
28. Shinde R., Sarkar P.K., Thombare N. // *Agriculture Food: e-Newsletter*. 2019. V. 1. P. 1.
29. Quastel J.H., Webley D.M. // *J. Agricultural Sci.* 2009. V. 37. № 3. P. 257.
30. Quastel J.H. // *Soil Sci.* 1952. V. 73. № 6. P. 419.
31. Hedrick R.M., Mowry D.T. // *Soil Sci.* 1952. V. 73. P. 427.
32. Martin W.P., Kleinkauf W. // *Iowa State Coll. J. Sci.* 1951. V. 25. P. 385.
33. Raney W.A. // *Soil Sci. SOC. Amer. Proc.* 1953. V. 17. P. 7677.
34. Quastel J.H. // *Nature*. 1953. V. 171. № 4340. P. 7.
35. Кульман А. Искусственные структурообразователи почвы. М.: Колос, 1982.
36. Смагин А.В. Теория и практика конструирования почв. М.: Изд-во МГУ, 2012.
37. Aslam M. *Polymers as Soil Conditioners and Sealing Agents*. Islamabad: Pakistan Academy of Sciences, 1990.
38. De Boodt M.F. *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Boston: Springer, 1990.
39. Wallace A., Wallace G.A. // *Soil Technol.* 1990. V. 3. № 1. P. 1.
40. Barvenik F.W. // *Soil Sci.* 1994. V. 158. № 4. P. 235.
41. Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar M. // *npj Clean Water*. 2018. V. 1. № 1. P. 17.
42. Lentz R.D., Sojka R.E., Carter D.L., Shainberg I. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1992. V. 56. № 6. P. 1926.
43. Lentz R.D., Sojka R.E. // *Soil Sci.* 1994. V. 158. № 4. P. 274.
44. Lentz R.D., Stieber T.D., Sojka R.E. // Сб. тр конф. "Winter Commodity Schools". Univ. Idaho, 1995. P. 79.
45. Flanagan D.C., Chaudhari K., Norton L.D. // *Transact. ASAE*. 2002. V. 45. № 5. P. 1327.
46. Soil Conservation Service West National Technical Center. *Irrigation Erosion Control (Polyacrylamide), Interim Conservation Practices Standard*. Portland: USDA, SCS, WNTC, 1995.
47. Sojka R.E., Bjorneberg D.L., Entry J.A., Lentz R.D., Orts W.J. // *Adv. Agronomy*. 2007. V. 92. P. 75.
48. Levy G.J., Warrington D.N. *Functional Polymers in Food Science*. Beverly: Scrivener Publ., 2015.
49. WSDOT Polyacrylamide for Soil Erosion Protection. Olympia; Washington: The Washington State Department of Transportation, 2008.
50. Shainberg I., Warrington D.N., Rengasamy P. // *Soil Sci.* 1990. V. 149. № 5. P. 301.
51. Smith H.J.C., Levy G.J., Shainberg I. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1990. V. 54. № 4. P. 1084.
52. Kebede B., Tsunekawa A., Haregeweyn N., Mamedov A.I., Tsubo M., Fenta A.A., Meshesha D.T., Masunaga T., Adgo E., Abebe G., Berihun M.L. // *Sustainability*. 2020. V. 12. № 4. P. 1597.
53. Cochran H.W.B., Reichert M.J., Eltz L.F.F., Norton D.L. // *Transact. ASAE*. 2005. V. 48. № 1. P. 149.
54. Lado M., Inbar A., Sternberg M., Ben-Hur M. // *Land Degrad. Development*. 2016. V. 27. № 5. P. 1453.
55. Голядкина И.В., Панков Я.В. // Успехи современного естествознания. 2016. № 6. P. 75.
56. Голядкина И.В., Панков Я.В. // Лесотехнический журн. 2013. № 4 (12). P. 12.
57. Armbrust D.V. // *J. Soil Water Conserv.* 1999. V. 54. № 3. P. 557.
58. He J.J., Cai Q.G., Tang Z.J. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2008. V. 145. № 1–3. P. 185.
59. Genis A., Vulfson L., Ben-Asher J. // *Aeolian Res.* 2013. V. 9. P. 69.
60. Акимхан А.М. // Журн. физ. химии. 2013. V. 87. № 11. P. 1898.
61. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л., Федотов Г.Н., Хайнос М., Соколовска З., Цесла И. // Почвоведение. 2013. № 8. P. 993.
62. Bachmann J., Guggenberger G., Baumgartl T., Ellerbrock R.H., Urbanek E., Goebel M.-O., Kaiser K., Horn R., Fischer W.R. // *J. Plant Nutrition Soil Sci.* 2008. V. 171. № 1. P. 14.
63. Theng B.K.G. // *Clays Clay Minerals*. 1982. V. 30. № 1. P. 1.
64. Laird D.A. // *Soil Sci.* 1997. V. 162. № 11. P. 826.
65. Nishimura T., Yamamoto T., Suzuki S., Kato M. // *Soil Sci. Plant Nutrition*. 2005. V. 51. № 5. P. 641.
66. Orts W.J., Roa-Espinosa A., Sojka R.E., Glenn G.M., Imam S.H., Erlacher K., Pedersen J.S. // *J. Mater. Civil Eng.* 2007. V. 19. № 1. P. 1.
67. Kumar A., Saha A. // *Agricultural Water Management*. 2011. V. 98. № 6. P. 3.
68. Wang W.-J., He H.-S., Zu Y.-G., Guan Y., Liu Z.-G., Zhang Z.-H., Xu H.-N., Yu X.-Y. // *Plant Soil*. 2011. V. 339. № 1. P. 5.

69. Lee S.S., Gantzer C.J., Thompson A.L., Anderson S.H. // J. Soil Water Conserv. 2010. V. 65. № 4. P. 233.
70. Ben-Hur M., Malik M., Letey J., Mingelgrin U. // Soil Sci. 1992. V. 153. № 5. P. 349.
71. Malik M., Letey J. // Soil Science Society of America Journal. 1991. V. 55. № 2. P. 380
72. Nadler A., Letey J. // Soil Science Society of America Journal. 1989. V. 53. № 5. P. 1375
73. LoPachin R.M. // Neurotoxicology. 2004. V. 25. № 4. P. 617.
74. Rudén C. // Food Chem Toxicol. 2004. V. 42. № 3. P. 335.
75. Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar M. // NPJ Clean Water. 2018. V. 1. № 1. P. 17.
76. Green V., Stott D.E. // International Soil Conservation Organization in cooperation with the USDA and Purdue Univ., 2001.
77. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. V. 51. № 9. P. 1447.
78. Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // Adv. Coll. Int. Sci. 2015. V. 226. P. 17.
79. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Yaroslavov A.A., Topchiev D.A. // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. № 3. P. 288.
80. Mikheikin S., Pronina L., Fless A., Zezin A., Glazunov G., Smirnov A. // Сб. Тр. Конф. "International Conference on Dust Aerosols, Losses Soils and Global Change". Seattle, 1998. P. 71.
81. Михейкин С.В., Смирнов А.Ю., Алексеев А.Н., Пронина Л.В., Зезин А.Б., Ануфриева С.И. // Горный информ.-аналит. бюлл. (научно-техн. журн.). 2004. № 3. P. 278.
82. Varinov A.S., Safronov V.G., Mikheykin S.V. // WIT Transact. Ecology Environment. 2008. V. 117. P. 687.
83. Яшкарова М.Г. // Вестн. Семипалатинского гос. ун-та им. Шакарима. 2006. № 4(35). P. 70.
84. Новак Б., Кетц И., Зезин А.Б., Желтоножская Т.Б., Соколов Н., Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е. // Сб. тр. конф. "2-я Международная научно-практическая конференция "Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и проблемы нераспространения". Курчатов, 2005. P. 221.
85. Yamada K., Kobayashi M., Fujimaki H. // Transact. Jap. Soc. Irrigation, Drainage Rural Eng. 2015. V. 83. № 2. P. IV_1.
86. Shulga G., Betkers T., Brovkina J., Neiberte B., Verovkins A., Belous O., Ambrazaitene D., Žukauskaitė A. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 2008. V. 486. № 1. P. 291.
87. Shulga G., Betkers T., Vitolina S., Neiberte B., Verovkins A., Anne O., Ambrazaitienė D., Žukauskaitė A. // J. Environmental Eng. Landscape Management. 2015. V. 23. № 4. P. 279.
88. Мухамедов Г.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1991
89. Kassymova Z.S., Orazzhanova L.K., Klivenko A.N., Mussabayeva B.K., Aserzhanov D.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 2. P. 1.
90. Mussabayeva B.K., Kassymova Z.S., Aldabergenova M.A. // Bull. Karaganda Univ. Ser. "Chemistry". 2020. V. 97. № 1. P. 22.
91. International Atomic Energy Agency Cleanup of Large Areas Contaminated as a Result of a Nuclear Accident. Vienna: IAEA, 1989.
92. Naganawa H., Yanase N., Mitamura H., Nagano T., Yoshida Z., Kumazawa N., Saitoh H., Kashima K., Fukuda T., Tanaka S.-I. // Transact. Atomic Energy Soc. Japan. 2011. V. 10. № 4. P. 227.
93. Izumrudov V.A., Mussabayeva B.K., Kassymova Z.S., Klivenko A.N., Orazzhanova L.K. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 10. P. 1046.
94. Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Kydraliev K., Jorobekova S., Zezin A.B., Yaroslavov A.A. // Geoderma. 2017. V. 307. P. 91.
95. Panova I.G., Haidapova D.D., Ilyasov L.O., Kiushov A.A., Umarova A.B., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 6. P. 698.
96. Panova I.G., Khaydapova D.D., Ilyasov L.O., Umarova A.B., Yaroslavov A.A. // Coll. Surf. A. 2020. V. 590. P. 124504.
97. Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydraliev K., Jorobekova S., Yaroslavov A. // Land Degrad. Development. 2019. V. 30. № 3. P. 337.
98. Asing J., Wong N.C., Seng L. // J. Tropical Agriculture Food Sci. 2015. V. 37. P. 211.
99. Panova I.G., Demidov V.V., Shulga P.S., Ilyasov L.O., Butilkina M.A., Yaroslavov A.A. // Land Degrad. Development. 2020. V. 32. № 2. P. 1022.

УДК 541(64+13)

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЧВ

© 2021 г. О. С. Якименко^{а,*}, Д. А. Грузденко^а, А. А. Степанов^а,
М. А. Бутылкина^а, А. А. Киушов^б, И. Г. Панова^б

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Москва, Россия

^а Факультет почвоведения и ^б Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: iakim@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

Исследовано влияние катионного полиэлектролита поли(диаллилдиметиламмоний хлорида), анионного полиэлектролита лигногумата калия и интерполиэлектролитного комплекса на их основе на агрегатный состав и фитотоксичность конструкторозема – искусственно сконструированного грунта. Исходный конструкторозем характеризуется широким набором структурных агрегатов с высокой долей крупных частиц. Добавление поликатиона к образцу конструкторозема полностью разрушает крупные агрегаты, а добавление полианиона практически не влияет на распределение частиц по размерам. Поликомплекс резко понижает долю крупных частиц и блокирует появление малых частиц, тем самым существенно увеличивая содержание агрономически ценных агрегатов в конструктороземе и одновременно стимулируя рост и развитие растений.

DOI: 10.31857/S2308114721020114

ВВЕДЕНИЕ

Гетерофункциональные гидрофильные полиэлектролиты при внесении в почву способны оптимизировать ее водный режим, стабилизировать почвенную структуру, предотвратить вынос питательных элементов и препятствовать водной и ветровой эрозии [1–6]. В связи с этим использование полимерных структурообразователей на основе синтетических и природных полимеров является важным элементом современных сельскохозяйственных технологий [7–10]. Помимо индивидуальных полимеров (например, полиакриламида, альгината натрия и хитозана) [11–13] структурообразователями почв и грунтов могут служить интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) – продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов [14–18]. Нанесение водного раствора ИПЭК на поверхность почвы приводит к формированию композиционных полимерно-почвенных покрытий с ярко выраженными противозерозионными свойствами [14]. Такое покрытие проницаемо для воздуха и влаги и не препятствует росту растительности [14, 15].

В недавних работах показано, что для получения ИПЭК могут быть использованы гуминовые вещества, представляющие собой естественные

компоненты почв [19–21]. Такой подход представляется весьма привлекательным как с позиций зеленой химии, так и с экономической точки зрения, поскольку гуминовые вещества разного происхождения, состава и цены широко представлены на рынке в качестве улучшителей почвы и стимуляторов роста растений [22, 23]. Способность ИПЭК с участием биополимеров улучшать структуру почвы, подавлять эрозионные процессы в почве и восстанавливать состояние деградированных почв описана ранее [16–19, 24–26]. Эффективность действия ИПЭК зависит от их состава (соотношения катионных и анионных групп). Эксперименты с почвами разного типа показали, что наилучшие структурирующие свойства демонстрируют поликомплексы с избытком катионного полимера. Такие “катионные” ИПЭК прочно связываются с частицами почвы за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий; образованная полимерно-почвенная корка сохраняется при действии штормового ветра и “размывающих” потоков воды [24, 25].

Помимо нанесения на поверхность почвы/грунта разбрызгиванием водный раствор ИПЭК можно равномерно распределить по всей почвенной массе (смешать со всем объемом почвы). Последний способ перспективен для улучшения каче-

Таблица 1. Массовая доля полимера в модифицированных конструктоземах

Полимер	Концентрация полимера в растворе, мас. %	Содержание полимера в модифицированном конструктоземе, мас. %
Нет (контроль)	0	0
ИПЭК	1	0.1
ИПЭК	2	0.2
ИПЭК	5	0.5
ПДАДМАХ	5	0.5
ЛГ	5	0.5

ства искусственно сконструированных грунтов (конструктоземов), используемых при городском озеленении и для укрепления откосов [27–29]. В этом методе в почвенный субстрат поступает значительно большее количество полимера, чем при его поверхностном нанесении, что может сказаться на водно-физических свойствах почвы и росте растений.

В настоящей работе исследуется влияние катионного ИПЭК на важнейшие характеристики почвы: агрегатный состав, который отвечает за комплекс агрофизических свойств почвы, и фитотоксичность, регулирующую рост и развитие растений. Результаты для ИПЭК сравниваются с данными, полученными для исходных компонентов поликомплекса: катионного полиэлектролита поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) и анионного полиэлектролита лигногумата калия (ЛГ). Оба полимера производятся промышленно; ПДАДМАХ служит флокулянт и коагулянт в технологиях водоочистки [30] и проходит тестирование в качестве средства для закрепления почв различной текстуры [24, 25], ЛГ широко применяется в сельском хозяйстве как стимулятор роста растений и почвенный кондиционер [31–34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ПДАДМАХ с $M_w = (20–35) \times 10^4$ (“Sigma-Aldrich”) и ЛГ с $M_w = (65–75) \times 10^3$ (Научно-производственное объединение “РЭТ”, Россия) использовали без дополнительной очистки. ИПЭК получали сливанием водных растворов ПДАДМАХ и ЛГ, предварительно доведенных до pH 7 [25]. Концентрацию полимеров выражали в количестве молей катионных групп ПДАДМАХ и анионных групп ЛГ в литре раствора. В качестве почвенного субстрата был взят отвал строительного грунта (конструктозем) с долей физического песка (размер частиц больше 0.01 мм) 72 мас. %.

Полимеры смешивали с грунтом следующим образом. Готовили водные растворы/гели поли-

меров с концентрацией 1, 2 и 5 мас. %. К 15 кг конструктозема добавляли 1.5 л раствора/геля, смесь перемешивали до получения однородной массы при помощи строительного миксера. В контроле к 15 кг конструктозема добавляли 1.5 л дистиллированной воды. Состав смесей – модифицированных конструктоземов представлен в табл. 1.

Методы

Гидродинамический диаметр и электрофоретическую подвижность полимеров и частиц ИПЭК измеряли методами динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза на спектрометре “Brookhaven ZetaPlus” (США). Оптическую плотность (мутность) полимерных растворов определяли на спектрофотометре “Shimadzu UV-1240 mini” (Япония). Значения pH растворов находили с помощью pH-метра Corning 340 (США).

Гранулометрический состав конструктозема определяли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц “Mastersizer 3000E” (“Malvern”, Великобритания) [35]. Предварительное диспергирование почвы проводили на ультразвуковой установке “Digital Sonifier S-250D” (“Branson Ultrasonics”, США) с энергией диспергирования 450 Дж/мл.

На экспериментальном полигоне формировали делянки размером 0.5 м × 0.5 м, огороженные деревянными рамками. Модифицированные конструктоземы помещали в подготовленные делянки, образцы накрывали пленкой для предотвращения вымывания полиэлектролитов атмосферными осадками на начальном этапе формирования почвенно-полимерной композиции. Через месяц с делянок отбирали образцы для исследования физическо-химических свойств и оценки фитотоксичности.

Влияние полимеров на агрегатный состав модифицированных конструктоземов в экспериментальных делянках исследовали методами сухого и мокрого просеивания [36]. При сухом

просеивании навеску воздушно-сухого модифицированного конструктора (1.5 кг) ненарушенного строения рассеивали на ситах с диаметром отверстий 10, 7, 5, 3, 2, 1, 0.5 и 0.25 мм, соединенных в последовательный набор от большего диаметра к меньшему. Полученные фракции модифицированного конструктора определяли как отношение массы этой фракции к общей массе образца модифицированного конструктора. Измеряемые размеры агрегатов находились в диапазоне 0.25–10 мм. По результатам сухого просеивания рассчитывали долю агрономически ценных агрегатов, имеющих размеры 0.25–10 мм, и коэффициент структурности $K_{стр}$ – отношение количества агрегатов с размером 0.25–10 мм к суммарному содержанию агрегатов с размером менее 0.25 мм (“пыль”) и более 10 мм (“глыбы”). Коэффициент структурности $K_{стр}$ показывает, во сколько раз масса агрономически ценных агрегатов превышает массу почвы, представленной “глыбистыми” и “пылеватыми” частицами [36]. Агрегатное состояние модифицированных конструкторов характеризовали с помощью предложенных ранее критериев: отличное агрегатное состояние при $K_{стр} > 1.5$, хорошее при $K_{стр} = 0.67–1.50$ и неудовлетворительное при $K_{стр} < 0.67$ [36].

Мокрое просеивание использовали для оценки водоустойчивости агрегатов модифицированного конструктора [36]. Фракции агрегатов, полученные при сухом просеивании, смешивали пропорционально их содержанию в образце и погружали в цилиндр с водой. После оседания агрегатов на дно цилиндра его переворачивали и снова дожидались оседания агрегатов. Процедуру повторяли 10 раз, чтобы разрушить все непрочные агрегаты. Далее содержимое цилиндра переносили на верхнее сито из набора сит с диаметром отверстий 5, 3, 2, 1, 0.5 и 0.25 мм (сверху вниз), погруженного в сосуд с водой. Набор сит с модифицированным конструктором осторожно десятикратно погружали в воду, при этом самые мелкие разрушенные агрегаты проходили через сито с диаметром отверстий 0.25 мм и вымывались в сосуд с водой. Агрегаты, оставшиеся на ситах, смывали, переносили в алюминиевые бюксы, высушивали при 105°C и взвешивали. За меру водоустойчивости модифицированного конструктора принимали суммарную массовую долю фракций с размером 0.25–5 мм, полученных при мокром просеивании [36].

Оценку хронической фитотоксичности модифицированного конструктора проводили согласно [37]. Образец модифицированного конструктора растирали и просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм. 200 г просеянного модифицированного конструктора помещали в пластиковые сосуды, высевали 10 семян горчицы

белой *Sinapis alba* и увлажняли 50 мл дистиллированной воды. Сосуды помещали в климатикамеру “Binder” (Германия) и экспонировали 28 суток при 23°C в режиме 16 ч день/8 ч ночь при периодическом поливе, после чего определяли длину надземной части проростков. Для каждого конструктора опыт проводили три раза, результаты обрабатывали с помощью однофакторного дисперсионного анализа в статистическом пакете Statistica 10. Достоверность различий оценивали по критерию *HCP* ($P < 0.05$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ПДАДМАХ и ЛГ

Формирование ИПЭК с участием ПДАДМАХ и ЛГ изучали в 5×10^{-3} М фосфатном буферном растворе при pH 7. Добавление 0.3 мас. % водного раствора ЛГ к 2×10^{-4} М водному раствору ПДАДМАХ сопровождалось нейтрализацией заряда поликатиона, что отражалось в уменьшении абсолютного значения электрофоретической подвижности (ЭФП) образующихся частиц (рис. 1а). В работах [38, 39] показано, что взаимодействие двух противоположно заряженных макроионов развивается таким образом, что они количественно связываются в ИПЭК вплоть до формирования стехиометрического комплекса с эквивалентным соотношением обоих компонентов. Очевидно, что это соображение относится и к титрованию макроиона ПДАДМАХ макроионом ЛГ. В таком случае в точке ЭФП = 0 мольная концентрация анионных групп ЛГ равна мольной концентрации катионных групп исходного ПДАДМАХ: $[ЛГ]_{ЭФП=0} = [ПДАДМАХ]_{ЭФП=0} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л. При $[ЛГ] < 2 \times 10^{-4}$ моль/л образуются нестехиометрические положительно заряженные ИПЭК с избыточным содержанием поликатиона ПДАДМАХ.

Заряд лиофильных коллоидных частиц во многом определяет их агрегативную устойчивость в водных растворах [15]. При уменьшении абсолютного значения заряда (или ЭФП) частиц утрачивается стабильность их дисперсии и последующей агрегации. Добавление раствора ЛГ к раствору ПДАДМАХ приводило к прогрессивному увеличению мутности системы (рис. 1б), что отражало формирование интерполимерного комплекса ПДАДМАХ–ЛГ. При равной концентрации ионных групп обоих полимеров мутность системы достигала своего максимального значения. В области $[ЛГ] < 2 \times 10^{-4}$ моль/л в системе образовывались агрегативно устойчивые частицы с диаметром около 200 нм. Стабильность дисперсии таких частиц обусловлена их высоким положительным зарядом, создаваемым избытком ПДАДМАХ (ср. данные рис. 1а и 1б).

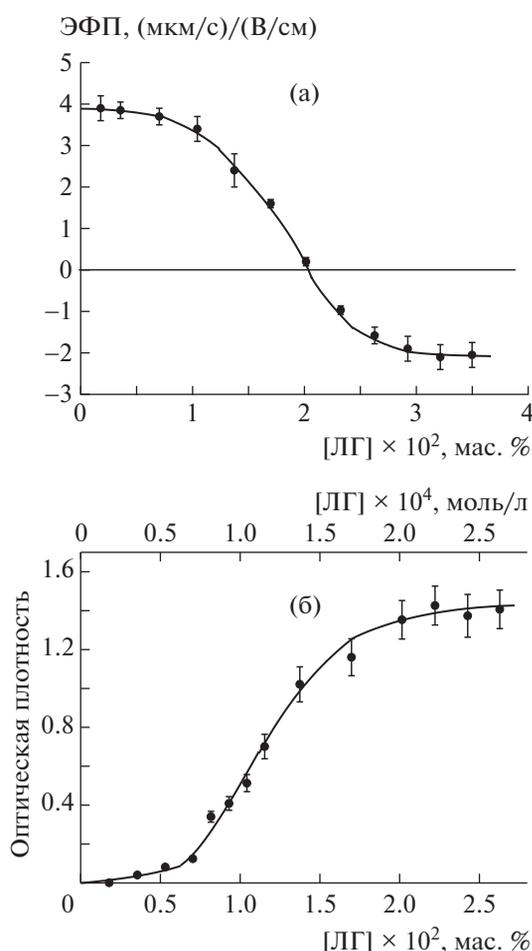


Рис. 1. Электрофоретическая подвижность частиц ИПЭК (а) и оптическая плотность растворов/суспензий ИПЭК при длине волны света 500 нм (б) для ИПЭК, полученных из ПДАДМАХ и ЛГ. Концентрация ПДАДМАХ 2×10^{-4} моль/л, растворитель – 5×10^{-3} М фосфатный буфер с рН 7. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

*Структурообразующее действие
полиэлектролитов по отношению
к конструкторозему*

Для структурирования конструкторозема использовали положительно заряженный комплекс ПДАДМАХ–ЛГ с трехкратным избытком катионных групп ПДАДМАХ (ИПЭК+). Такой поликомплекс с гуматом калия показал хорошие стабилизирующие свойства по отношению к кварцевому песку и тяжелому суглинку [24, 25]. Учитывая высокую долю песка в конструктороземе, можно было ожидать, что связывание поликомплекса с конструктороземом также будет эффективным.

На рис. 2 представлены результаты определения агрегатного состава исходного конструкторозема и конструкторозема, модифицированного

0.5 мас. % ПДАДМАХ (рис. 2а), 0.5 мас. % ЛГ (рис. 2б) и 0.1–0.5 мас. % ИПЭК+ (рис. 2в); в табл. 2 указано содержание в конструктороземах агрономически ценных агрегатов. Агрегатный состав исходного конструкторозема (рис. 2а) характеризовался высоким содержанием крупных “глыбистых” частиц размером более 10 мм и незначительным содержанием мелких “пылеватых” частиц размером менее 0.25 мм. Общее содержание агрономически ценных агрегатов, диаметр которых находился в интервале 0.25–10 мм, составляло 51% (табл. 2).

Добавление 0.5% ПДАДМАХ приводило к практически полному исчезновению “глыбистых” частиц и заметному снижению доли крупных частиц с размером 5–10 мм (рис. 2б), при этом существенно возрастала доля мелких (0.25–0.50 мм) и “пылеватых” частиц. Общее содержание агрономически ценных агрегатов повышалось до 82% (табл. 2).

Добавление к конструкторозему 0.5% ЛГ (рис. 2в) мало влияло на агрегатный состав: наибольшая доля сохранялась за “глыбистыми” частицами, наименьшая – за “пылеватыми” при равномерном увеличении вклада остальных фракций. Общее содержание агрономически ценных агрегатов повышалось до 65% (табл. 2), т.е. меньше, чем после добавления ПДАДМАХ.

Влияние поликомплекса возрастало с увеличением его содержания в модифицированном конструктороземе. При содержании ИПЭК 0.1 мас. % (рис. 2г) распределение структурных агрегатов практически не отличалось от контрольного, введение 0.2% ИПЭК (рис. 2д) заметно уменьшало долю “глыбистых” частиц и повышало содержание агрономически ценных агрегатов до 72%. Наконец, добавление 0.5% ИПЭК (рис. 2е) кардинально меняло профиль агрегатного состава, делая его похожим на профиль, создаваемый добавкой 0.5% ПДАДМАХ (рис. 2б), с общим содержанием агрономически ценных агрегатов, равным 85%. Однако доля пылеватой фракции (<0.25 мм) в этом случае была примерно в 3 раза ниже, чем при воздействии 0.5% ПДАДМАХ (табл. 2).

Приведенные выше данные позволили рассчитать коэффициент структурности $K_{стр}$ (табл. 2). По сути, коэффициент структурности – это другая форма представления рассчитанного выше содержания агрономически ценных агрегатов. Напомним критерии оценки агрегатного состояния модифицированного конструкторозема: “отличное” при $K_{стр} > 1.5$, “хорошее” при $K_{стр}$ в интервале 0.67–1.50 и “неудовлетворительное” при $K_{стр} < 0.67$. Согласно этим критериям, агрегатное состояние исходного конструкторозема было “хорошим”, и оно оставалось таким при добавлении 0.1 мас. % ИПЭК+. Во всех остальных случаях до-

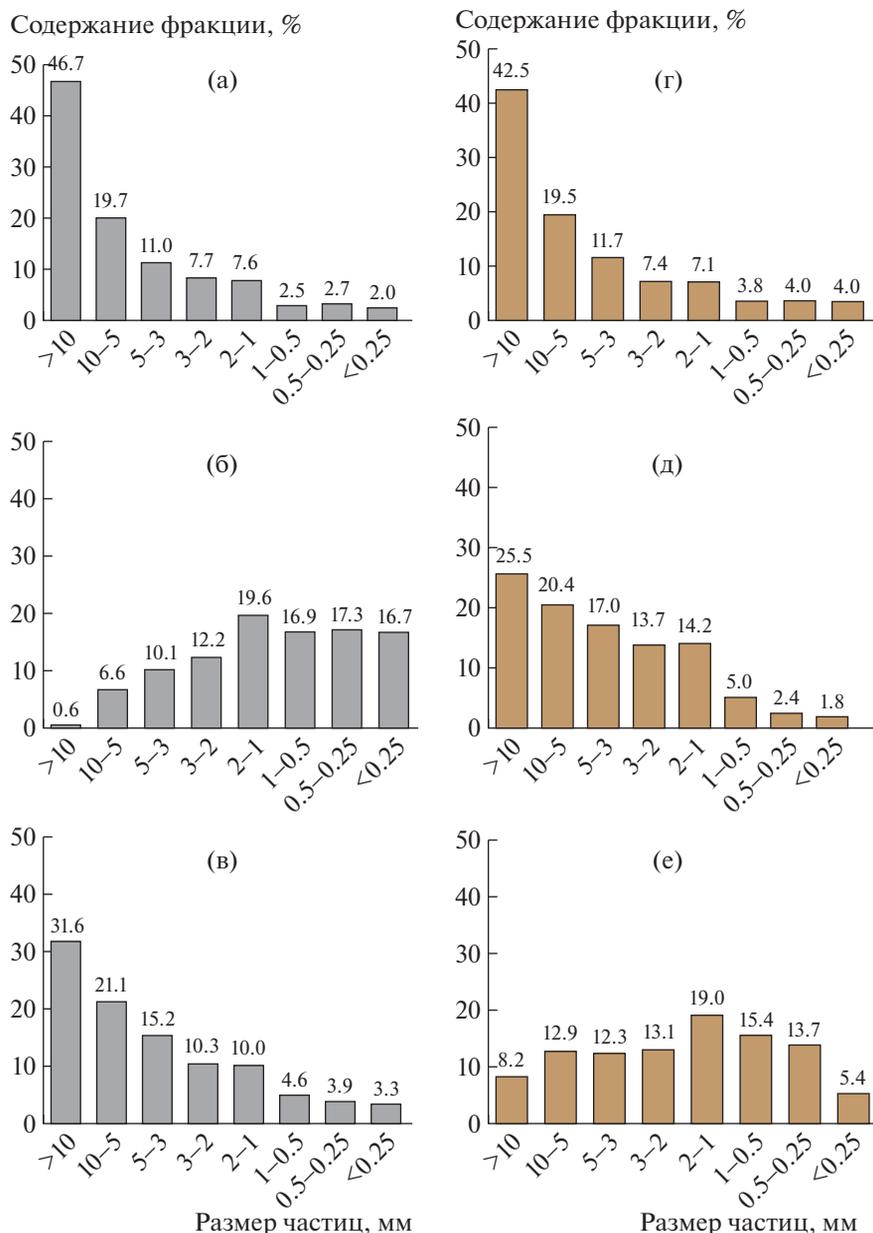


Рис. 2. Распределение структурных агрегатов по размеру в исходном (а) и модифицированном (б–е) конструкторе. Модификатор ПДАДМАХ (б), ЛГ (в) и ИПЭК+ (г–е). Содержание модификатора 0.5 (б, в, е), 0.1 (г) и 0.2 мас. % (д).

бавление полимера переводило агрегатное состояние конструктора в “отличное” с $K_{стр}$, превысившим 1.5. Наиболее высокое качество демонстрировала смесь с 0.5% ИПЭК+, для которой $K_{стр}$ достигал 6.3.

Помимо размера структурных агрегатов важнейшее значение имеет их водостойчивость, т.е. способность не размываться под действием почвенных и поверхностных вод. Водостойчивость была рассчитана по результатам “мокрого” просеивания в виде суммарной доли агрегатов с размером 0.25–5 мм (табл. 2). Для исходного кон-

структора эта величина была весьма высокой и составляла 78%. Добавление катионного ПДАДМАХ, анионного ЛГ и ИПЭК+ мало влияло на водостойкость образцов, которая не выходила за рамки интервала $82 \pm 5\%$.

Таким образом, исходный конструктор характеризуется широким набором частиц (структурных агрегатов) с высокой долей крупных “глыбистых” частиц и коэффициентом структурности $K_{стр} = 1.0$. Агротомически ценные агрегаты в составе конструктора отличаются высокой водостойкостью (78%). Добавление 0.5 мас. % катионного ПДАДМАХ к конструктору практи-

Таблица 2. Содержание агрономически ценных агрегатов, коэффициент структурности $K_{стр}$ и водоустойчивость почвенных агрегатов при внесении полиэлектролитов

Полимер	Содержание полимера в модифицированном конструкторе, мас. %	Содержание агрономически ценных агрегатов, %	$K_{стр}$	Водоустойчивость, %
Нет (контроль)	0	51	1.0	78.6
ПДАМАХ	0.5	82	4.8	76.6
ЛГ	0.5	65	1.9	87.0
ИПЭК+	0.1	53	1.1	82.6
ИПЭК+	0.2	72	2.7	82.6
ИПЭК+	0.5	85	6.3	81.0

чески полностью разрушает “глыбистые” частицы и переводит их в категорию агрономически ценных агрегатов, при этом коэффициент структурности повышается до 4.8. Аналогичный эффект вызывает добавление 0.5 мас. % поликомплекса с трехкратным избытком поликатиона ИПЭК+; в данном случае коэффициент структурности $K_{стр}$ увеличивается до 6.3. ИПЭК+ выступает в двойной роли: диспергатора “глыбистых” частиц и одновременно стабилизатора разрушенных фрагментов, что позволяет ему блокировать образование “пылеватых” частиц в гораздо большей степени, чем это делает индивидуальный ПДАДМАХ (ср. рис. 2е и 2б).

Фитотестирование

Развитие растений в модифицированном конструкторе оценивали, измеряя длину 28-дневных проростков горчицы в хроническом фитоте-

сте, результаты которого представлены на рис. 3. Примечательно, что подавление роста растений по сравнению с контролем не было зарегистрировано ни в одном из вариантов опыта. Введение ПДАДМАХ (2) не приводило к изменениям по сравнению с контролем (1). Анионный ЛГ (3), сертифицированный стимулятор роста растений, увеличивал длину проростков на 70%. Положительный эффект от ИПЭК+ усиливался с увеличением его доли в конструкторе и доходил до 50–70% в образцах с 0.2–0.5 мас. % ИПЭК+, что сопоставимо с действием ЛГ. Это означает, что биологически активные компоненты в составе ЛГ сохраняли свою активность в составе ИПЭК+.

Отсутствие токсического действия ИПЭК+ на рост растений подтверждают фотографии на рис. 4, на котором показаны одинаковые по плотности растительности проростки горчицы в исходном конструкторе (рис. 4а, контроль) и конструкторе с 0.5 мас. % ИПЭК+ (рис. 4б). Токси-

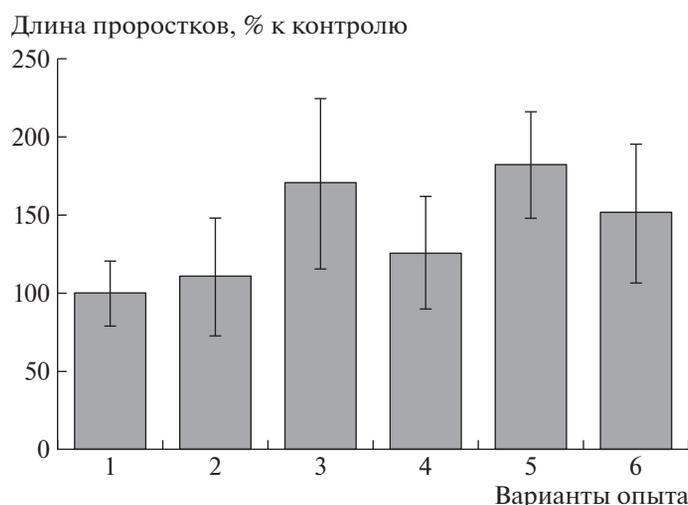


Рис. 3. Длина 28-дневных проростков горчицы в исходном (1) и модифицированном (2–6) конструкторе. Модификатор ПДАДМАХ (2), ЛГ (3) и ИПЭК+ (4–6). Содержание модификатора 0.5 (2, 3, 6), 0.1 (4) и 0.2 мас. % (5). Среднее \pm доверительный интервал.

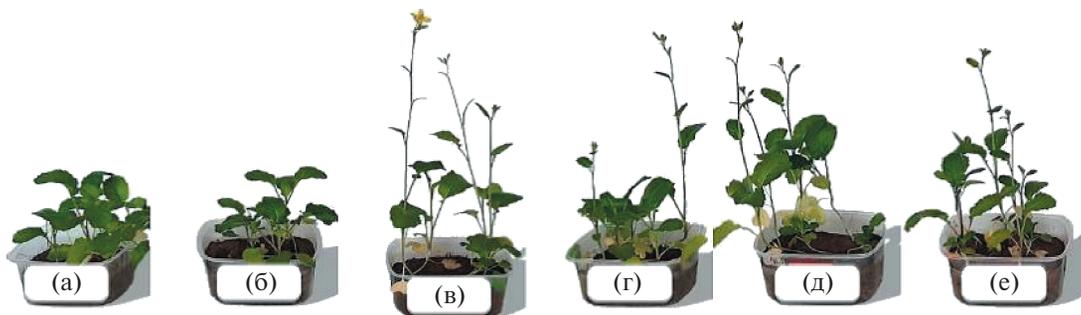


Рис. 4. Развитие горчицы в исходном (а) и модифицированном (б–е) конструктоземе. Модификатор ПДАДМАХ (б), ЛГ (в) и ИПЭК+ (г–е). Содержание модификатора 0.5 (б, в, е), 0.1 (г) и 0.2 мас. % (д).

ческое действие катионных полимеров и “катионных” поликомплексов в растворах и в виде поверхностных пленок хорошо известно и многократно описано [40, 41]. Это действие реализуется благодаря высокой конформационной подвижности макромолекул, которая обеспечивает “подстройку” катионных групп полимеров под атакуемую клетку с последующим блокированием функциональных элементов на ее поверхности, перераспределением липидных молекул и формированием дефектов в клеточной мембране и т.д. [42, 43]. Однако связывание катионных полимеров и ИПЭК+ с частицами почвы (конструктозема) нейтрализует “катионный потенциал” полимеров и уменьшает их токсичность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализирована возможность повышения качества искусственно сконструированного грунта (конструктозема) через его смешение с полиэлектролитами. Исследованы синтетический катионный полиэлектролит ПДАДМАХ, полусинтетический анионный полиэлектролит ЛГ и интерполиэлектролитный комплекс ПДАДМАХ–ЛГ с трехкратным избытком катионного полимера. Исходный конструктозем (отвал строительного грунта с содержанием физического песка, частиц с размером больше 0.01 мм, 72 мас. %) характеризуется широким набором структурных агрегатов с высокой долей крупных частиц. Добавление ПДАДМАХ к образцу конструктозема полностью разрушает крупные частицы с размером более 10 мм, но увеличивает долю мелких частиц размером менее 0.25 мм, что может приводить к их выносу и потере почвой питательных веществ. Добавление полианиона практически не влияет на распределение частиц в образце. Поликомплекс резко понижает долю крупных частиц и блокирует появление малых частиц, тем самым существенно увеличивая содержание агрономически ценных агрегатов, размер которых находится в интервале 0.25–10 мм. Обра-

ботка конструктозема поликомплексом стимулирует рост и развитие растений; эти эффекты сравнимы с таковыми для ЛГ, сертифицированного стимулятора роста растений. Данный результат означает, что ЛГ в составе поликомплекса сохраняет свои свойства как биостимулятор. Исходный конструктозем отличается высокой водостойкостью (78%), которая немного возрастает после его обработки ИПЭК+. Результаты работы могут быть использованы для создания стабильных и продуктивных искусственных грунтов.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”. Почвенные анализы выполнены по Госзаданию № 121040800154-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mamedov A.I., Tsunekawa A., Haregeweyn N., Tsubo M., Fujimaki H., Kawai T., Levy G.J. // Sustainability. 2021. V. 13. № 3. P. 1407.
2. Pourakbar S., Huat B.K. // Int. J. Geotechn. Eng. 2017. V. 11. № 2. P. 206.
3. Tian X., Fan H., Wang J., Ippolito J., Li Y., Feng S., An M., Zhang F., Wang K. // Geoderma. 2019. V. 340. P. 94.
4. Behera S., Mahanwar P.A. // Polymer-Plastics Technol. Mater. 2020. V. 59. № 4. P. 341.
5. Rodriguez A.K., Ayyavu C., Iyengar S.R., Bazzi H.S., Masad E., Little D., Hanley H.J. // Int. J. Pavement Eng. 2018. V. 19. № 6. P. 467.
6. Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Nikolaeva E.I. // Eurasian Soil Sci. 2014. V. 47. № 2. P. 78.
7. Curcio M., Picci N. // Am. J. Agric. Biol. Sci. 2008. V. 3. № 1. P. 299.
8. Хабиров И.К., Сайфуллин Р.Р. // Изв. Оренбургского гос. аграрного ун-та. 2018. Т. 6. С. 74.
9. Sojka R.E., Bjorneberg D.L., Entry J.A., Lentz R.D., Orts W.J. // Adv. Agronomy. 2007. V. 92. P. 75.

10. *Guilherme M.R., Aouada F.A., Fajardo A.R., Martins A.F., Paulino A.T., Davi M.F., Muniz E.C.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 72. P. 365.
11. *Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar M.* // NPJ Clean. Water. 2018. V. 1. № 1. P. 1.
12. *Peng C., Zheng J., Huang S., Li S., Li D., Cheng M., Liu Y.* // J. Appl. Phycol. 2017. V. 29. № 3. P. 1421.
13. *Aguilar R., Nakamatsu J., Ramírez E., Elgegren M., Ayarza J., Kim S., Pando M.A., Ortega-San-Martin L.* // Constr. Build. Mater. 2016. V. 114. P. 625.
14. *Zejin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 226. P. 17.
15. *Измуродов В.А., Мусабеева Б.Х., Касымова Ж.С., Кливенко А.Н., Оразжанова Л.К.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 10. С. 1046.
16. *Shulga G., Betkers T., Brovkina J., Neiberte B., Verovkins A., Belous O., Žukauskaitė A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 486. № 1. P. 291.
17. *Orazzhanova L.K., Kassymova Z.S., Mussabayeva B.K., Klivenko A.N.* // Eurasian Soil Sci. 2020. V. 53. № 12. P. 1773.
18. *Klivenko A., Orazzhanova L., Mussabayeva B., Yelemessova G., Kassymov Z.* // Polym. Adv. Technol. 2020. T. 31. № 12. P. 3292.
19. *Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydraliev K., Jorobekova S., Yaroslavov A.* // Land Degrad. Development. 2019. V. 30. P. 337.
20. *Volikov A.B., Kholodov V.A., Kulikova N.A., Philippova O.I., Ponomarenko S.A., Lasareva E.V., Perminova I.V.* // Catena. 2016. V. 137. P. 229.
21. *Volikov A.B., Ponomarenko S.A., Gutsche A., Nirschl H., Hatfield K., Perminova I.V.* // RSC Adv. 2016. T. 6. № 53. P. 48222.
22. *Yakimenko O.S., Terekhova V.A.* // Eurasian Soil Sci. 2011. V. 44. P. 1222
23. *Olk D.C., Dinnes D.L., Scoresby J.R., Callaway C.R., Darlington J.W.* // J. Soils Sediments. 2018. V. 18. № 8. P. 2881.
24. *Panova I.G., Demidov V.V., Shulga P.S., Ilyasov L.O., Butilkina M.A., Yaroslavov A.A.* // Land Degrad. Development. 2021. V. 32. № 2. P. 1022.
25. *Panova I.G., Khaydarova D.D., Ilyasov L.O., Umarova A.B., Yaroslavov A.A.* // Colloids Surf. A. 2020. V. 590. P. 124504.
26. *Kassymova Z.S., Orazzhanova L.K., Klivenko A.N., Mussabayeva B.K., Aserzhanov D.K.* // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 2. P. 208.
27. *Umarova A.B., Suslenkova M.M., Butylkina M.A., Salimgareeva O.A., Kokoreva A.A., Ezhelev Z.S., Gasina A.I.* // Eurasian Soil Sci. 2019. V. 52. № 11. P. 1369.
28. *Suslenkova M.M., Umarova A.B., Butylkina M.A.* // Eurasian Soil Sci. 2018. V. 51. № 10. P. 1220.
29. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Vasenev V.I., Smagina M.V.* // Materials. 2018. V. 11. № 10. P. 1889.
30. *Lee S.H., Shin M.C., Choi S.J., Shin J.H., Park L.S.* // Environment. Technol. 1998. V. 19. № 4. P. 431.
31. *Ertani A., Francioso O., Tugnoli V., Righi V., Nardi S.* // J. Agricultural Food Chem. 2011. V. 59. P. 11940.
32. *Pozdnyakov L.A., Stepanov A.L., Gasanov M.E., Semenov M.V., Yakimenko O.S., Suada I.K., Rai I.N., Shchegolkova N.M.* // Eurasian Soil Sci. 2020. № 53. P. 653.
33. *Suada K., Rai N., Budiasa W., Santosa G.N., Sunarta N., Adnyana G.M., Yakimenko O.* // Voda: Khim. Ekol. 2017. V. 5. P. 3.
34. *Пукальчик М.А., Терехова В.А., Якименко О.С., Акулова М.И.* // Теорет. и прикл. экология. 2016. № 2. P. 79.
35. *Yudina A.V., Fomin D.S., Kotelnikova A.D., Milanovskii E.Y.* // Eurasian Soil Sci. 2018. V. 51. № 11. P. 1326.
36. Теории и методы физики почв / Под ред. Е.В.Шеина, Л.О. Карпачевского. М.: Гриф и К, 2007. С. 616.
37. ГОСТ Р ИСО 22030-2009 Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений (ISO 22030-2005. Soil quality. Biological methods. Chronic phytotoxicity for higher plants).
38. *Кабанов В.А.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. P. 5.
39. *Zejin A.B., Rogacheva V.B., Kabanov V.A.* // Macromolec. Symp. 1997. V. 126. P. 123.
40. *Samal S.K., Dash M., Vlierberghe S.V., Kaplan D.L., Chiellini E.* // Chem. Soc. Revs. 2012. V. 41. P. 7147.
41. *Cloutier M., Mantovani D., Rosei F.* // Trends Biotechnol. 2015. V. 33. № 11. P. 637.
42. *Xue Y., Xiao H.* // Int. J. Molec. Sci. 2015. V. 16. P. 3626.
43. *Shandil Y., Chauhan G.S., Hyeon J., Sharma R.K.* // Anti-Infective Agents. 2015. V. 13. P. 78.

УДК 541.64:539.199

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ БИОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

© 2021 г. М. А. Смирнов^{a,*}, Д. А. Толмачев^a, А. Д. Глова^a, М. П. Соколова^a,
П. В. Гейдт^b, Н. В. Лукашева^a, С. В. Люлин^a

^a Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

^b Новосибирский государственный университет
630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

* e-mail: Smirnov_Michael@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 11.06.2021 г.

Проведен анализ имеющихся в литературе публикаций, показывающих перспективность сочетания компьютерного моделирования с атомно-силовой микроскопией при исследовании полимерных биообъектов и материалов различного назначения. Описаны проблемы, возникающие при совместном использовании этих методов. Представлены три основных направления, в рамках которых атомно-силовая микроскопия применяется совместно с компьютерным моделированием: исследование топографии поверхности полимерных материалов; измерение силовой кривой взаимодействия атомно-силового зонда с полимерными структурами; определение энергии межмолекулярных взаимодействий.

DOI: 10.31857/S2308114721020084

ВВЕДЕНИЕ

Направленное регулирование характеристик современных полимерных материалов и многокомпонентных полимерных систем, используемых в качестве сенсоров, мембран, а также материалов и систем биомедицинского назначения, требует детального понимания их структуры и свойств на различных масштабах размеров. Исследование свойств на нанометровом уровне позволяет устанавливать молекулярные механизмы, отвечающие за изменение свойств многокомпонентных систем при вариации химического состава компонентов.

С момента своего создания в 1986 г. атомно-силовая микроскопия превратилась в незаменимый и чрезвычайно информативный метод исследования материалов и молекулярных систем на наномасштабном уровне. АСМ применяется для анализа широкого спектра функциональных материалов [1–13] и биообъектов [14–17]. Более чем 30-летняя история АСМ и ее методология изложены в ряде обзоров, например [18–22]. Являясь одним из немногих методов, обладающих нанометровым разрешением, АСМ позволяет визуализировать полимерные материалы на молекулярном уровне [23]. Показано, что данный метод

представляет интерес при исследовании конформации отдельных полимерных цепей [24], молекулярной подвижности полимерных щеток [25], кристаллизации макромолекул [26] и свойств поверхности полимерных материалов [27]. Разработка новых методик в области АСМ, таких как анализ физических свойств поверхности на наномасштабе или молекулярная силовая спектроскопия [28], исследование вязкоупругих или пластических свойств поверхности полимерных материалов, открывает дополнительные возможности изучения физических свойств полимерных молекул и материалов на наноуровне. Вместе с тем метод АСМ дает информацию только о топографии и механических свойствах поверхности, в то время как молекулярная структура и механизм отклика материала на механическое воздействие атомно-силового зонда остаются неизвестными. Таким образом, актуальным является объединение АСМ с методами, позволяющими дополнять данные о физических свойствах поверхности [29]. Обзоры по таким комбинированным подходам в настоящее время только начинают появляться в литературе. Отмечается, что комбинация АСМ и флуоресцентной микроскопии высокого разрешения оказывается востребованной при исследо-

вании биологических объектов [30]. Сопоставление результатов измерений вязкоупругих характеристик клеточных ядер методом АСМ с результатами моделирования деформации ядра методом конечных элементов позволило обнаружить протяженные пространственные неоднородности в структуре этих объектов [31]. Было показано, что комбинирование АСМ и облечения исследуемой поверхности ИК-излучением определенной длины волны дает возможность характеризовать микроструктуру полимерных смесей в каждой точке взаимодействия зонда и поверхности [32].

В последнее десятилетие моделирование методом молекулярной динамики (МД) широко применяется для исследования структуры полимерных материалов и молекулярных механизмов функционирования биологических объектов [33–61]. Атомистическое моделирование позволяет получать информацию об объектах на атомарном уровне и обладает большим потенциалом как метод прогнозирования свойств полимерных систем [62–76]. Возможность достаточно простого варьирования состава и типа учитываемых взаимодействий компонентов изучаемых систем делает МД уникальным инструментом, незаменимым для расширения границ понимания молекулярных процессов, особенно в биологических системах [37, 60, 77–83]. Последние достижения в области вычислительной техники расширили доступные для МД временные границы моделирования вплоть до микросекундных масштабов [81, 82, 84–87]. Разработка новых подходов, направленных на увеличение статистического ансамбля в моделировании [88–91], позволила исследовать относительно медленные процессы, такие как свертывание пептидов и их агрегация [92–94] или, например, формирование органоминеральных комплексов [41, 95, 96]. Вместе с разработкой более точных силовых полей это дает возможность расширить круг задач, решаемых методами МД, и в ряде случаев добиться количественного согласия с экспериментальными данными [38]. В то же время сложность и многокомпонентность моделируемых систем обычно требует использования большого набора модельных параметров, что диктует необходимость проверки (валидации) применяемых моделей и протоколов моделирования путем сопоставления результатов, полученных в моделировании и в эксперименте [86, 97–102]. Важно отметить, что характерные размеры периодических ячеек, рассматриваемых в моделировании, составляют ~10 нм [60] и по порядку величины совпадают с размерами острия зондов, применяемых в АСМ. В связи с этим открывается возможность прямого сопоставления результатов моделирования с характеристиками объектов, которые могут быть получены методом АСМ.

Таким образом, можно ожидать кооперативный эффект от комбинации АСМ и моделирования методом молекулярной динамики в области науки о полимерах. Основной проблемой на данном пути оставалось несоответствие времен, доступных для воспроизведения в моделировании, и временных интервалов в эксперименте [103]. Однако произошедшее за последние годы значительное увеличение мощности вычислительных ресурсов и соответственно возможностей компьютерного моделирования позволяет ожидать многообещающих перспектив в расширении границ физики и химии полимеров за счет более тесного сочетания методов АСМ и МД.

Целью данного обзора является обобщение имеющихся в литературе работ, в которых продемонстрирован кооперативный эффект объединения АСМ и МД с акцентом на исследования в области биополимерных систем. Важно отметить, что опубликованный в 2001 г. обзор работ по объединению методов АСМ и моделирования был посвящен в первую очередь неравновесной динамике [104]. За последние 20 лет оба рассматриваемых метода претерпели значительное развитие, и их совместное использование требует нового обзора. Анализ литературы показывает, что можно выделить три направления, в которых АСМ и МД применяются совместно: экспериментальное и теоретическое исследование топологии поверхности полимерных материалов; моделирование и измерение сил, возникающих при взаимодействии атомно-силового зонда с поверхностью; описание молекулярных взаимодействий компонентов сложных молекулярных систем.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия – это один из методов семейства зондовых микроскопий, который наряду со сканирующей туннельной микроскопией позволяет разрешать наноразмерную и субмолекулярную структуру в различных материалах и молекулярных объектах от гладких полимерных пленок до белков [105, 106]. В области материаловедения АСМ широко применяется для исследования топографии, т.е. карты высот поверхности объектов. Метод дает возможность определить характерные размеры (длина, диаметр), форму объектов и перепад высот на различных участках [107]. Конструктивно АСМ состоит из пьезосканера (трубки, которая изменяет длину и наклон для перемещения лежащего на ней образца), АСМ-зонда (кантилевера), который выполнен в виде балки/консоли с перпендикулярно ориентированной пирамидой, имеющей острое окончание с радиусом скругления острия 1–20 нм. Острота зонда во многом определяет и

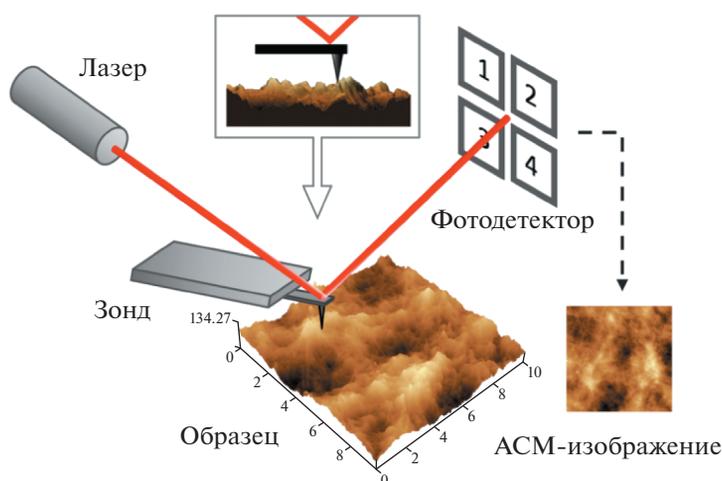


Рис. 1. Схема работы атомно-силового микроскопа. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ограничивает разрешение сканирования в АСМ. На консоль падает луч лазера, который отражается в 4-секционный фотодетектор (рис. 1). Сигнал с фотодетектора попадает в блок обратной связи, который направляет его на рабочую станцию и посылает управляющий сигнал на пьезосканер. Современные атомно-силовые микроскопы позволяют измерять силы с точностью до нескольких пН [106, 108] за времена длительностью в несколько микросекунд.

Измерения на атомно-силовом микроскопе выполняются посредством разных методик: контактной, полуконтактной и бесконтактной. Наибольшей популярностью обладают полуконтактные методики, когда зонд простукивает поверхность с резонансной частотой балки зонда. Поскольку размеры этой балки малы (длина — порядка сотни микрометров, ширина — несколько десятков микрометров, а толщина около 5 мкм), резонансная частота колебаний составляет сотни килогерц. Полуконтактный режим оптимален для исследования полимерных образцов, так как позволяет проводить быстрое сканирование (что бывает полезно для визуализации динамических процессов стеклования полимеров) и в то же время заметным образом не деформирует образцы во время простукивания с небольшой силой нажима зондом. Для сканирования участка рельефа поверхности образца и определения механических характеристик широко используются контактный, полуконтактный и бесконтактный методы, а для измерения локальных характеристик в режиме спектроскопии сил взаимодействия зонд—образец (сил притяжения при разрыве связей в макромолекуле и сил отталкивания при продавливании упругого тела) применяется измерение силовых кривых, т.е. зависимости $F(Z)$.

Благодаря развитию компьютерных методик обработки сигнала с большим массивом данных и

улучшению инструментов нанодиагностики стало возможным определение механических характеристик в режиме измерения свойств, в том числе силовых кривых, в каждой точке скана (рис. 2) — так называемое количественное наномеханическое картирование. Преимущество такого подхода состоит в том, что при одном акте удара зондом о поверхность материала можно зафиксировать несколько характеристических участков силовой кривой, определяющихся силами взаимодействия между зондом и образцом. Разные участки силовой кривой могут дать информацию уже не только о топографии, но и о модуле упругости материала поверхности, об адгезии к ней зонда, энергии диссипации (потери энергии за один удар в полуконтактном режиме) и других характеристиках, позволяя за один скан получить множество карт свойств на одной измеренной области.

При этом для исследования свойств не плотно упакованных материалов или мягких полимеров, в том числе биополимеров, используется не только картирование, но также анализ упругого взаимодействия в конкретно выбранных локациях на поле сканирования [106]. Иначе говоря, проводится измерение силы взаимодействия зонд—образец F в зависимости от расстояния Z между зондом и образцом. Выбор данной методики связан также с тем, что картирование не видится подходящим методом для исследования силы связи между боковыми цепочками полимеров и биомолекула, так как оно позволяет измерить упругие свойства лишь по вертикальной оси Z , но не по латеральным осям X и Y .

Изучение отклика системы на внешнее механическое воздействие в макросистемах контролируется динамометром. В роли динамометра в атомно-силовом микроскопе выступает юстированная система из четырехсекционного фотодетектора.

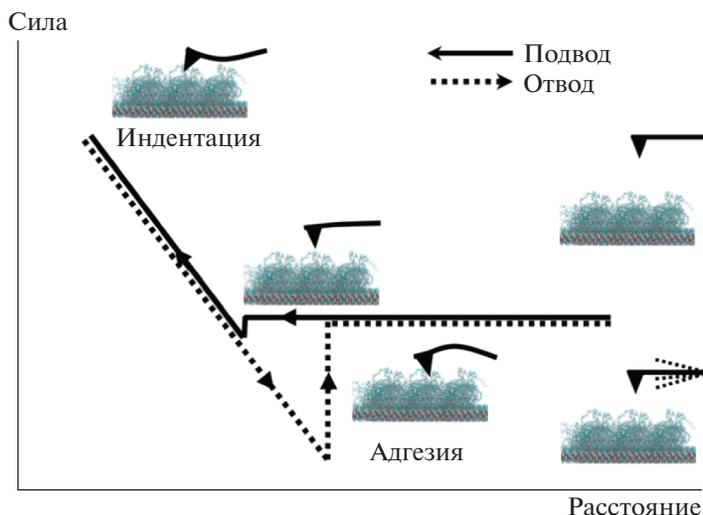


Рис. 2. Зависимость усилия на кантилере от величины смещения Z пьезосканера по вертикальной оси.

тектора и балки АСМ-зонда с известной жесткостью. При получении зависимости $F(Z)$ в режиме индентации зонд медленно подводится к поверхности, прикасается к ней, углубляется в нее и затем отводится вверх от поверхности. Стоит отметить, что для получения упругих характеристик глубина индентации должна составлять не более 2 нм [109], в противном случае будет исследован текучий режим взаимодействия и измерен модуль пластичности или прочности материала. При отходе от поверхности зонд испытывает дополнительные силы притяжения к ней — силы адгезии. Последние обусловлены слабыми связями между атомами зонда и образца, возникшими в момент соприкосновения. Таким образом, по форме кривой $F(Z)$ можно восстановить участки, отвечающие за прогиб, неупругую деформацию и клейкость, а также количественно охарактеризовать эти величины для конкретного образца в конкретной локации поверхности.

Второй наиболее популярный вид механического АСМ-эксперимента — растягивание одиночной молекулы, которое, как и в случае макро-размерных материалов, предполагает измерение увеличения длины структуры при прикладывании к ней известной силы. Одним из недостатков данного подхода, как будет указано ниже, является невозможность определения точного местоположения «слабой» области, где происходит наиболее сильное растяжение. Вместо этого определяется усредненное значение удлинения всей полимерной цепочки.

Длительность АСМ-эксперимента составляет десятки минут и даже часы, и часто требует не тривиальной подготовки образца и зондов. Тем не менее, АСМ активно используется как диагностический экспериментальный метод исследова-

ния морфологии и структуры полимеров и биомолекул.

Компьютерное моделирование

В зависимости от степени огрубления используемой модели методы компьютерного моделирования можно условно разделить на несколько групп в соответствии с их пространственно-временным масштабом (рис. 3).

Квантово-химические методы моделирования основаны на решении уравнения Шредингера и учитывают корпускулярно-волновой дуализм моделируемых соединений. Аналитическое решение уравнения Шредингера возможно только для тривиальных случаев, таких как, например, атом водорода. Для расчета более сложных соединений, содержащих большое количество взаимодействующих друг с другом электронов, вводят различные допущения. Использование квантово-химических методов расчета в полимерной науке подробно обсуждено в обзорах R.A. Friesner [110] и F. Ruipérez [111]. Важно отметить, что такие методы ограничены с точки зрения доступных размеров моделируемых систем несколькими сотнями атомов. Тем не менее, доступные масштабы данного подхода позволяют исследовать взаимодействие двух небольших объектов (например, частей зонда и исследуемого образца) с учетом квантово-химических эффектов.

Более грубым подходом к атомистическому моделированию молекулярных систем является метод молекулярной динамики, основанный на численном решении уравнений Ньютона, описывающих движение частиц, взаимодействующих друг с другом. Обычно такие частицы представляют отдельные атомы. Взаимодействие между ни-

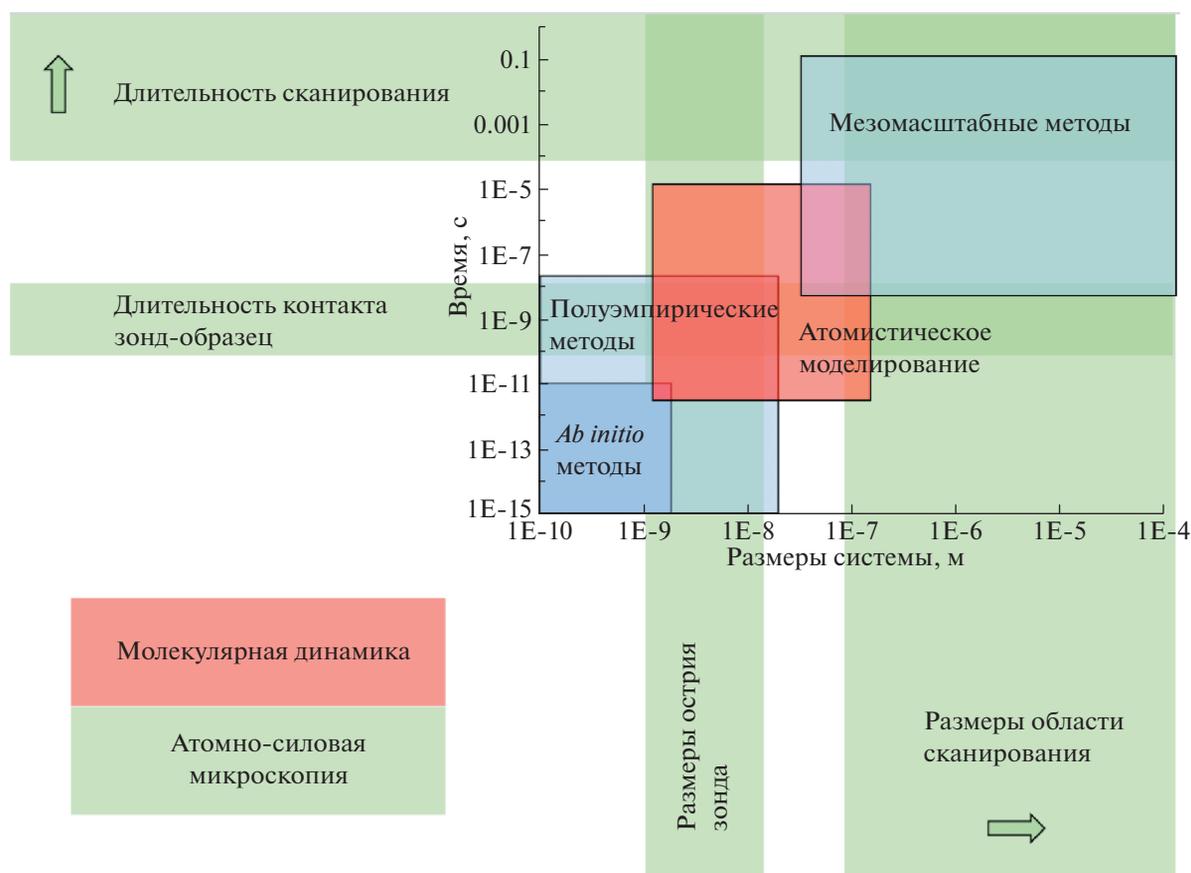


Рис. 3. Схематичное представление пространственно-временных масштабов, доступных различным методам компьютерного моделирования в сравнении с таковыми в случае АСМ.

ми задается с помощью потенциалов и параметров, выбранных на основе эмпирических данных и квантово-химических расчетов. Такой тип огрубления позволяет на микросекундном временном масштабе рассматривать системы с размером порядка 10 нм, причем ячейка моделирования может содержать сотни тысяч атомов. Данный подход дает возможность учитывать особенности химического строения моделируемых систем и непосредственно исследовать протекающие в них процессы и их структуру на молекулярном уровне. Масштабы атомистического моделирования граничат с возможностями АСМ (рис. 3), что с учетом ее разрешения делает метод молекулярной динамики перспективным для их совместного использования.

В последние десятилетия метод молекулярной динамики становится все более популярным, что в числе прочего стимулирует его развитие [34, 50, 52]. С одной стороны, развиваются подходы, позволяющие учесть квантово-химические эффекты в атомистической модели исследуемых объектов [112, 113], что повышает точность моделирования, лишь частично ограничивая пространственно-временные масштабы. С другой стороны, разви-

вается набор методик, расширяющих возможности атомистического моделирования. Важно выделить новые подходы, основанные на расчете свободной энергии системы, например метадинамику и зонтичную выборку, дающие возможность получать информацию о взаимодействии молекулярных объектов друг с другом (например, об адсорбции полимеров на мембрану [48]), а также обеспечивать расширение статистического ансамбля в случае присутствия в системе сильных взаимодействий, препятствующих перестройкам в моделируемой системе [41, 89, 114]. Разработанный в 2002 г. метод метадинамики [115], заключающийся в сканировании энергетического ландшафта системы, на данный момент активно используется для улучшения выборки при моделировании [94]. Моделирование методом зонтичной выборки, основанном на подходе, разработанном G.M. Torrie и J.P. Valleau в 1977 г. [116], заключается в расчете свободной энергии системы как функции расстояния между молекулами. С помощью этих подходов можно напрямую оценить энергию взаимодействия молекулярных объектов, что крайне важно при исследовании таких процессов, как, например, адгезия полиме-

ров на поверхности или образование полимерных агрегатов. Кроме того, важным направлением развития атомистического моделирования является метод неравновесной МД [117], в рамках которого к объектам в системе прикладывается внешнее воздействие. Такой подход позволяет исследовать, в частности, движение зонда АСМ по поверхности материала [118, 119] или разворачивание белков [120, 121]. Тем не менее, поскольку в процессе движения частиц под действием приложенного поля система может не успевать достигнуть равновесного состояния, исследования изменения свободной энергии методом неравновесной МД следует проводить с осторожностью, как было показано в недавней работе [122].

Таким образом, методы атомистического моделирования могут быть использованы для прямого сравнения с АСМ. Вместе с тем, пространственно-временные масштабы данного теоретического подхода все еще сильно ограничены, что существенно затрудняет прямое сравнение структур, полученных в моделировании, и структур, визуализированных с помощью АСМ. В связи с этим могут быть привлечены еще более грубые модели исследуемых систем в рамках мезоскопических методов моделирования, в которых структурным элементом уже является фрагмент из нескольких атомов, например повторяющееся звено или сегмент Куна [123]. Огрубление дает возможность получить информацию о структуре на масштабах, доступных для АСМ. Более того, времена, доступные для мезоскопических методов, также соизмеримы с временами, характерными для сканирования АСМ. Однако использование такой грубой модели зачастую приводит к потере информации о влиянии химической структуры полимеров на процессы, происходящие в исследуемой системе. Следовательно, выбор уровня описания следует проводить с учетом особенностей рассматриваемых объектов.

ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Классическим и наиболее распространенным применением метода АСМ является исследование топографических особенностей материалов. АСМ позволяет получать данные о морфологии поверхности на наномасштабном уровне и детектировать на ней субмолекулярные неоднородности, размеры которых близки к размерам ячеек моделирования (~10 нм).

Из-за различия пространственных масштабов, доступных АСМ и атомистическому моделированию, результаты, получаемые этими методами, могут не всегда совпадать количественно. Такое несоответствие продемонстрировано в работе [124], в которой с помощью АСМ и МД исследовано влияние температуры высушивания на структуру поверхности пленок полианилина, на-

несенных на наноструктурированную поверхность оксида титана. Предсказанное с помощью МД изменение структуры поверхности было только качественно подтверждено данными АСМ. Оба метода показали, что шероховатость поверхности увеличивается с повышением температуры высушивания. Количественные различия между теоретическими и экспериментальными результатами связаны с тем, что АСМ описывает систему на микромасштабном уровне, в то время как МД дает информацию на наномасштабном уровне.

Другое ограничение совместного использования АСМ и МД было обнаружено S. Drechsler с соавторами при исследовании набора из четырех Y-образных тетрамеров ароматических амидов с различными функциональными возможностями, способных к агрегации в результате нековалентных взаимодействий [125]. Основные механизмы взаимодействия (агрегации) Y-образных амидных олигомеров и структура образующихся супрамолекулярных цепей были исследованы с помощью атомистического компьютерного моделирования методом МД и экспериментальными методами: АСМ, УФ-спектроскопии, реологии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и растровой электронной микроскопии. Экспериментальные данные показали образование самоорганизующихся структур, форма которых зависит от природы подложки, на которую были нанесены образцы. В моделировании в отличие от АСМ влияние подложки может быть исключено, но, к сожалению, масштабы времени и длины, доступные для атомистической МД, не позволяют детально изучить динамику агрегирования и конечные самоорганизованные структуры. По этой причине в работе [125] с точки зрения значимой энергии взаимодействия и структурных параметров изучались только ранние стадии агрегации (образование димеров).

A. R. Bizzarri с соавторами в работе, посвященной характеристике топологических и проводящих свойств белков, адсорбированных на металлических электродах, наблюдали количественное различие между результатами методов МД и АСМ [126]. В этой работе был исследован модифицированный пластоцианин (белок, содержащий медь) в водной среде, ковалентно связанный с поверхностью Au (111) через дисульфидный мостик. Было показано, что совместное использование АСМ и МД открывает новые возможности для более глубокого понимания влияния закрепления белка на металлической поверхности на его структуру и топологические свойства (высоту и ориентацию на подложке). Было обнаружено, что распределения молекул по ориентациям на подложке, полученные с помощью моделирования, заметно уже, чем найденные с помощью АСМ. Одной из причин такого различия может быть давление, оказываемое острием зонда на белок в

ходе эксперимента. Другой причиной может быть то, что МД-моделирование проводилось для одной молекулы белка, в то время как данные АСМ относятся к образцу, содержащему большое количество молекул в различных начальных конфигурациях.

Несмотря на неполное (в некоторых случаях) совпадение результатов АСМ и МД, близость решения, достигаемого обсуждаемыми методами, делает естественным их сочетание. Объединение возможностей этих методов позволяет получить дополнительную информацию и лучше понять молекулярные процессы, происходящие в исследуемых системах. Атомистическое моделирование помогает выявить структуру и процессы на молекулярном уровне и понять природу объектов, обнаруженных при АСМ-сканировании. Наиболее распространенные работы, в рамках которых используется комплексный подход, включающий методы АСМ и МД-моделирования, посвящены структурным исследованиям на многомасштабном уровне. Комбинация методов, описывающих структуру материала на разных пространственных масштабах, делает такой подход к исследованию естественным и позволяет достичь более полного понимания структуры материала, чем использование каждого из методов по отдельности. Так, в недавнем исследовании пектинового матрикса клеточной стенки [127] Р.М. Rieczywek с соавторами использовали МД-моделирование для определения структуры агрегатов, наблюдаемых с помощью АСМ. В МД-моделировании авторы получили распределение по размеру молекул, входящих в состав агрегатов. Подбор комбинации таких распределений к высотному профилю агрегата, полученному методом АСМ, позволил сделать предположение о молекулярном составе агрегатов. Такой же подход применили А.С. Garau с соавторами [128] при исследовании агрегации сополимеров на основе мономеров тимина. Сравнение диаметров агрегатов, предсказанных в результате моделирования, и агрегатов, обнаруженных с помощью АСМ, позволило сделать вывод о том, что отдельные макромолекулы объединены в пучки из двух полимерных цепей. Сочетание методов помогло описать исследуемый объект на многомасштабном уровне и понять молекулярные механизмы образования агрегатов.

Комбинированное исследование методами МД и АСМ дало согласующиеся между собой данные о структуре и динамике сборки геллановой камеди в зависимости от рН раствора и взаимодействия с глинистыми минералами [129]. Моделирование позволило преодолеть ограничения АСМ-визуализации, которая требует удаления растворителя. Полученные данные проливают свет на механизмы взаимодействия, а также помогают контролировать динамические свойства и

стабилизировать углеводные гидрогели при помощи глинистых минералов. В свою очередь S. Jeong с соавторами использовали комбинацию АСМ и МД, чтобы продемонстрировать возможность нековалентной адсорбции одноцепочечной ДНК на поверхности так называемых, графеновых квантовых точек [130]. Ими была изучена зависимость адсорбции полимера от степени окисления графеновых квантовых точек. Для этого были исследованы нековалентные биополимерные ассоциации на четырех типах субстратов графеновых квантовых точек в широком диапазоне уровней окисления. Зависимость комплексообразования одноцепочечной ДНК с графеновыми квантовыми точками от уровня окисления графеновых квантовых точек подтверждалась как АСМ, так и МД, а также результатами, полученными с помощью теории функционала плотности. Использование МД-моделирования позволило определить энергии комплексообразования. J. Włoch с соавторами исследовали взаимосвязь между шероховатостью поверхности политетрафторэтилена и ее смачиваемостью на наномасштабном уровне [131]. Три серии шероховатых поверхностей из политетрафторэтилена были охарактеризованы путем моделирования АСМ в рамках МД (МД-АСМ). Результаты моделирования структуры политетрафторэтилена и взаимодействия его поверхности с водой позволили связать значения краевого угла смачивания водой с плотностью политетрафторэтилена и со среднеквадратичной шероховатостью поверхности, рассчитанной в МД-АСМ. Данные МД-моделирования продемонстрировали почти такое же поведение угла смачивания в зависимости от шероховатости поверхности, как и эксперимент.

Возможность многомасштабного исследования и определения молекулярных механизмов формирования сложных структур наномасштабного уровня делает комбинацию методов АСМ и атомистического моделирования мощным инструментом для исследования сложнейших биологических систем, особенно при изучении агрегации пептидов. Так, обсуждаемый в обзоре экспериментально-теоретический подход был применен в исследованиях молекулярных механизмов, вызывающих болезнь Альцгеймера [132–134]. Болезнь Альцгеймера представляет собой заболевание, связанное с ошибкой в сворачивании белка, которое характеризуется накоплением пептида β -амилоида ($A\beta$) в виде сенильных бляшек, прогрессирующей нейродегенерацией и потерей памяти. L. Connelly с соавторами использовали МД-моделирование вместе с АСМ для исследования структуры мембранных пор, образованных β -амилоидами [132]. При этом АСМ служил для подтверждения результатов компьютерного моделирования и получения информации о наноразмерной структуре мембраны. Ком-

пьютерное моделирование определило участки в пептиде, которые могут отвечать за ингибирование или индукцию проницаемости пор. Выявленные участки могут стать важной основой для исследований по разработке соответствующих лекарств. Недавно М. Tian с соавторами удалось исследовать процессы самосборки амилоидных протофибрилл β -амилоида в полиморфные многонитевые “зрелые” фибриллы, что необходимо для понимания природы амилоидоза β -амилоида [133]. Анализ изображений АСМ помог идентифицировать самосборку двух, трех и четырех отдельных однопочечных протофибрилл в зрелые фибриллы, в то время как МД-моделирование выявило лестничный механизм упаковки фибрилл. С помощью теоретических и экспериментальных методов R. Rajput с соавторами продемонстрировали новый подход к разработке потенциальных антиамилоидных молекул, которые могут быть полезны при разработке эффективных лекарств от болезни Альцгеймера [134].

I.A. Bhat с соавторами применили комбинацию методов АСМ и МД для изучения смесей сурфактантов и гемоглобина [135]. АСМ и другими экспериментальными методами показано образование комплекса сурфактант–гемоглобин и охарактеризовано поведение гемоглобина при взаимодействии с сурфактантом. Моделирование дополнительно подтвердило образование комплекса и позволило определить основные взаимодействия, ответственные за его образование.

В. Cai с соавторами использовали комбинацию АСМ и методов МД для исследования амфифильных пептоидных олигомеров, которые самоорганизуются в различные биомиметические наноструктуры [136]. АСМ показала прямую зависимость морфологии формирующейся структуры и кинетики роста неорганических материалов от пептоидных последовательностей. Моделирование методом МД продемонстрировало такую же зависимость, что дополняет экспериментальные данные, позволяя установить взаимодействия, ответственные за формирование структур.

Развитие АСМ и, в частности, увеличение разрешения делает возможным прямое сравнение структур, изучаемых методами АСМ и компьютерного моделирования. Так, Y. Oda с соавторами с помощью АСМ проследили траекторию одиночной полимерной цепи на твердой поверхности [137]. Высокое пространственное разрешение АСМ позволило исследовать конформацию полимерной цепи. В то же время МД предоставила информацию о конформационных переходах адсорбированных цепей. В другой работе прямое сравнение результатов, полученных методами АСМ и МД, было проведено в рамках исследования синтетических четырехкомпонентных ли-

пидных монослоев, созданных для легочного сурфактанта, не содержащего белков [138]. В этой работе J. Liekkinen с соавторами, используя МД-моделирование и визуализацию с помощью АСМ, обнаружили наличие латеральных неоднородностей в монослоях липидов, которые могут играть решающую роль в функционировании сурфактанта легких. МД-моделирование и метод АСМ были применены для изучения диффузии и структуры мембраны.

Использование крупнозернистых моделей, в которых один движущийся центр соответствует группе атомов, позволяет добиться такого же масштаба при мезоскопическом моделировании, что и в АСМ. В недавней работе [139] комбинация АСМ и мезоскопического моделирования внесла значительный вклад в понимание структуры полиэлектролитной щетки в присутствии многовалентной соли. Авторами впервые были визуализованы боковые неоднородности на поверхности полиэлектролитных щеток, сколлапсированных в растворах, содержащих многовалентную соль; существование таких неоднородностей было предсказано ранее в теоретической работе [140]. Интерпретация и дальнейший анализ результатов АСМ были подтверждены компьютерным моделированием с крупнозернистыми моделями. Моделирование в этом случае позволяет легко изменять параметры системы, что помогает понять природу исследуемого эффекта. G. Onaran с соавторами применили аналогичный подход к изучению морфологии расплава симметричных триблочных сополимеров. С помощью крупнозернистой модели авторы построили фазовую диаграмму и показали, что изменение молекулярной массы блоков и силы межмолекулярного взаимодействия между ними могут служить для контроля морфологии [141]. Мезоскопическое моделирование позволило авторам использовать АСМ-изображения для проверки параметров моделирования. Это дало возможность сделать выводы, относящиеся к конкретным химическим соединениям, несмотря на грубые модели, задействованные при их моделировании. Комбинация моделирования и АСМ также была успешно применена в работе [142]. Это исследование сфокусировано на изучении смесей линейного и сильно разветвленного поли(ариленафирсульфонов), а именно, на морфологии и механическом поведении смесей в зависимости от расстояния между точками ветвления в разветвленном поли(ариленафирсульфоновом) компоненте. Распределения плотности, найденные в моделировании, и фазовые изображения, полученные в рамках АСМ, продемонстрировали схожие наномасштабные топографии, которые свидетельствуют о совместности всех смесей и отсутствии разделения фаз. Моделирование дополнительно объяснило микрофазовое поведение, смешиваемость и вли-

яние расстояния между точками ветвления в разветвленном поли(ариленафталенсульфоне) на морфологию материала. Совместные экспериментальные исследования и компьютерное моделирование показали, что понимание влияния степени разветвления на межмолекулярные взаимодействия сильно разветвленных полимеров и их линейных аналогов имеет решающее значение для получения конечных смесей полимеров с настраиваемыми механическими свойствами и улучшенными механическими характеристиками.

Таким образом, сочетание методов АСМ и компьютерного моделирования является мощным инструментом для исследования структуры широкого круга объектов, в то время как АСМ дает прямую информацию о структуре материала на наномасштабном уровне, атомистическое моделирование выявляет структуру на молекулярном уровне, описывая молекулярные механизмы ее формирования [129–134, 136, 137, 143–145]. Более того, атомистическое моделирование позволяет интерпретировать результаты АСМ. С помощью компьютерного моделирования можно выдвигать гипотезы о структуре и составе наноразмерных неоднородностей, обнаруживаемых с помощью АСМ [127, 128]. Прогресс в увеличении разрешения АСМ, с одной стороны, и повышение размера ячейки моделирования, с другой, позволяют проводить прямое сравнение структур, полученных разными методами. Это дает возможность обосновать параметры моделирования с помощью АСМ и исследовать методом компьютерного моделирования объекты, наблюдаемые в эксперименте. Такой комплексный подход позволяет объединить положительные стороны теоретических и экспериментальных методов и компенсировать их недостатки. Однако важно отметить, что методы АСМ и МД могут приводить к разным результатам по ряду причин: использование упрощенных моделей в моделировании, наличие специфических взаимодействий между зондом АСМ и исследуемой поверхностью, а также различие в масштабах измерения, доступных рассматриваемым методам [124–126]. Комбинация АСМ и моделирования должна применяться с пониманием специфики исследуемых систем и обязательным обоснованием результатов, полученных данными методами.

НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Обзор современной литературы указывает на перспективность проведения взаимодополняющих исследований методами компьютерного моделирования и АСМ, а также при анализе механических характеристик полимерных материалов на наномасштабном уровне [146, 147]. Сложная иерархическая структура полимерных материа-

лов, состоящая из кристаллической и аморфной фаз, является одним из факторов, определяющих их механические, транспортные, электрические и другие свойства. Изучение надмолекулярной структуры требует высокого пространственного разрешения, порядка 1–10 нм, что делает атомно-силовую микроскопию одним из наиболее эффективных экспериментальных методов в данной области. Контроль отклонения зонда по оси, перпендикулярной поверхности образца, позволяет определять усилие, приложенное к образцу по закону Гука ($F = kd$, где k – жесткость кантилевера, d – отклонение кантилевера), тогда как деформацию образца δ можно рассчитать по отклонению кантилевера и смещению пьезоэлемента. Анализируя взаимосвязь между F и δ с помощью теоретических моделей механики контакта зонда с поверхностью можно количественно охарактеризовать наномеханические свойства материалов, такие как модуль упругости и энергия адгезии на нанометровом масштабе [148]. Однако до сих пор трудно выявить прямую корреляцию между структурой на масштабах цепей полимеров и механическими параметрами, измеренными с помощью атомно-силового микроскопа. Эффективным методом предсказания поведения молекул, в частности, механических свойств различных типов полимерных материалов на наномасштабном уровне служит МД.

Количественное сравнение данных о механике взаимодействия зонда с поверхностью, полученных методами АСМ и МД, встречает ряд трудностей. Так, в работе [149], в которой проанализированы наномеханические свойства полиэтилена высокой плотности, отмечено, что количественное сравнение модулей, найденных методом МД и в эксперименте, сопряжено с двумя проблемами. Первая проблема – правильный выбор теоретической модели контактного взаимодействия кантилевера атомно-силового микроскопа с исследуемой поверхностью. Вторая проблема связана с разной скоростью движения кантилевера в моделировании и в АСМ (расхождение на семь–восемь порядков) [150, 151]. Вместе с тем в результате исследования было обнаружено, что экспериментальные кривые сила–деформация и кривые, полученные в моделировании, сходны по форме. Кроме того, рассчитанные значения модулей и гистограммы их распределения, соответствующие разным методам, также близки [149]. Однако авторы обращают внимание на то, что “реальные” материалы в отличие от “модельных” имеют более неоднородную упаковку цепей в кристаллитах, которые могут быть ориентированными, иметь дефекты структуры, и т.д., что в общем случае затрудняет сопоставление эксперимента и теории.

С целью понимания механизмов деформации поликарбоната и аналогичных ему полимеров в

процессе наноиндентирования методом АСМ D. Ikeshima с коллегами провели мезоскопическое моделирование наноиндентирования методом МД [152]. Авторам удалось сконструировать большую систему объемом 25000 нм^3 , содержащую 500 цепей поликарбоната со степенью полимеризации 100 и провести моделирование процесса вдавливания наконечника кантилевера в полимер. Для исследования механизма деформации авторы количественно оценивали потенциальную энергию, связанную с различными режимами, такими как растяжение связи, изгиб и кручение. Было обнаружено, что локальная нагрузка при вдавливании вызывает деформацию поверхности поликарбоната вблизи острия кантилевера. При этом необратимая локальная деформация полимерной цепи приводит к возникновению текучести полимера. Сравнение силовых кривых, полученных в эксперименте по АСМ, с расчетными силовыми кривыми показало их идентичность. Кроме того, значения предела текучести, определенные при моделировании, качественно согласовывались с результатами эксперимента. Вместе с тем отличие в скорости движения зонда в моделировании (50 м/с) и эксперименте (500 нм/с) приводит к завышению предела текучести в моделировании по сравнению с экспериментом.

В работе [153] исследовано взаимодействие между зондом из аморфного диоксида кремния и подложкой из аморфного полиметилметакрилата в условиях, подходящих для АСМ в полуконтактном режиме. Для фиксации динамики зонда авторы использовали метод моделирования динамического контакта. В работе показано, как топография поверхности и подповерхностные фазы влияют на локальные свойства, определяемые из кривых сила–смещение. Характеристики, полученные из динамического АСМ (энергия диссипации и модуль Юнга), зависят не только от подложки и скорости деформации, но и от степени вдавливания и топографии локальной поверхности. Кроме того, они отражают локальные изменения свойств поверхности. Форма и амплитуда кривых сила–смещение, а также соответствующие значения энергии диссипации, предсказанные моделированием и являющиеся следствием вязкоупругого поведения аморфного полимера, хорошо согласовывались с экспериментальными данными. Анализ карты свойств композитной системы (образец с нанотрубкой около поверхности) показывал соответствующие различия в свойствах вблизи и вдали от углеродной нанотрубки, что позволило предположить пространственную локализацию приповерхностного упрочнения.

Такой же подход был применен для моделирования взаимодействия платинового зонда с плоской поверхностью из того же металла в условиях, соответствующих полуконтактной моде АСМ

[154]. В работе изучалось, как скорость нагрузки во время контакта и номинальное расстояние между наконечником и подложкой влияют на взаимодействие между зондом и поверхностью. При анализе кривых сила–смещение авторы обнаружили, что при использовании зондов на нанометровом масштабе точные значения могут быть получены только для узкого диапазона вдавливаний, достаточно больших для обеспечения эластичности и достаточно малых, чтобы избежать пластической деформации. Несмотря на то, что в данной работе моделирование не было сопоставлено с экспериментом, оно дает полезную информацию для оптимизации условий АСМ исследования в полуконтактном режиме.

Стоит отметить, что в качестве зондового метода исследования упругих характеристик материалов разными авторами активно применяются не только традиционно популярные АСМ подходы: 1) упругая индентация поверхности острым зондом [147, 155] (по моделям механики контактного взаимодействия, например, Герца, Дерягина–Мюллера–Топорова, Джонсона–Кендала–Робертса и т.д.); 2) неупругая индентация объекта острым зондом с протыканием/ломкой поверхности [150]; 3) линейное растяжение молекулы/структуры с напряжением вдоль цепочки углеродного остова [151, 156]; 4) линейное растяжение молекулы/структуры с разрывом боковых нековалентных связей в скрученной глобуле [146]; 5) отрыв молекул АСМ-зондом от гладкой подложки, к которой она прикреплена π – π -связями [156], но и продвинутые активные режимы экспериментов: 6) растяжение структуры при латеральном соскальзывании зонда в поперечном направлении относительно движения зонда [157]. Отметим также, что вместо острого зонда авторами также применяются специальные сферы микрометрического диаметра для прогиба поверхности [155, 157] или модифицированные/декорированные зонды [119]. Перечисленные выше зондовые эксперименты предоставляют возможность изучения различных упругих характеристик макромолекул и в будущем также могут быть успешно использованы совместно с методами компьютерного моделирования.

Отдельной областью исследований, в которой активно применяется сочетание АСМ и МД, является наноитография. В работе [158] продемонстрировано, что моделирование методом МД является мощным инструментом для исследования процесса наномеханической обработки, который не может быть полностью охарактеризован экспериментально. МД позволила наглядно объяснить микромасштабные механизмы резки на атомистическом масштабе. Параметрические исследования, проведенные с помощью атомистической модели и АСМ, предоставили большой набор данных, на основе которых авторы разра-

ботали руководство для нанолитографии методом АСМ с целью получения наножидкостных устройств для медицинских приложений [159]. Однако исследования в этой области посвящены преимущественно обработке неорганических материалов (см., также работы [160, 161]), что выходит за рамки настоящего обзора.

В литературе встречаются упоминания о значительном влиянии окружающей среды на результаты как моделирования, так и АСМ. Проведение исследований в вакууме [162], воде [163], полярных и неполярных жидкостях и растворах (хлороформе, толуоле и т.д. [119]) иногда дает разные результаты в обсуждаемых подходах. Такое расхождение требует проводить коррекцию параметров компьютерных моделей в каждом конкретном случае для достижения сходных результатов в атомистическом моделировании и АСМ-эксперименте. Стоит также заметить, что в некоторых работах авторами были рассмотрены разные среды в АСМ-эксперименте и в компьютерной модели, что затрудняет возможность не только оценки эффекта одновременного использования двух подходов исследования, но и собственно сравнения результатов [163]. Интересно, что в некоторых изученных комбинациях исследуемая молекула—окружение молекулы среды приводили к ускоренному разрушению структур при воздействии зондом [162, 163]. Вместе с тем, часть авторов отмечала, что ими не замечено влияния среды на прочность исследуемых структур [119]. Говоря про прочие методические сложности в каждом из методов и трудности их сравнения/сопряжения, ряд авторов отмечает, что применяемые для моделирования свойств полимеров программы не всегда адекватно отражают свойства материалов при низких температурах [146, 151], а также то, что АСМ-эксперимент ограничен узким диапазоном прикладываемых сил нажима в индентационном эксперименте, в то время как моделирование свободнее в выборе диапазона прикладываемых сил [146, 162, 163].

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ряд других важных исследований, сочетающих методы АСМ и МД, посвящен оценке молекулярных взаимодействий, поскольку такая комбинация экспериментальных и теоретических подходов может позволить однозначно описать детали этих взаимодействий, а также получить представление об их механизмах и роли в самых разных полимерных системах. Ниже мы приведем характерные примеры таких исследований.

С помощью АСМ и МД наблюдали за комплексами белков Mre11 и Rad50 при их взаимодействии с ДНК-субстратами [164]. Методом АСМ были обнаружены временные взаимодействия между субстратами ДНК и спиральными

участками белка Rad50, а также манипуляция и транслокация субстратов ДНК рассматриваемыми белковыми комплексами. Аналогичный режим взаимодействия Rad50 с ДНК наблюдался в моделировании методом МД, что подтвердило экспериментальные результаты. С учетом экспериментальных и теоретических данных была предложена модель воздействия белковых комплексов на ДНК. Р. Soto с соавторами [165] использовали АСМ и МД для изучения взаимодействия рецепторов P2X4 и 5-НТ3А. Эксперимент показал образование комплексов P2X4/5-НТ3А со стехиометрией 1 : 1 в системах с и без аденозинтрифосфата. Компьютерное моделирование, проведенное после молекулярного докинга рецепторов, установило, что общая энергия взаимодействия рецептора 5-НТ3А с рецептором P2X4 в рассмотренных конфигурациях практически одинаковая. Также было обнаружено, что взаимодействие рецептора 5-НТ3А с P2X4 может снизить сродство молекул аденозинтрифосфата к рецептору P2X4. Комбинация методов АСМ и МД позволила сделать вывод о том, что стехиометрическая ассоциация, а не накопление или неспецифическая кластеризация, ответственна за аллостерическую регуляцию комплексов P2X4/5-НТ3А. В свою очередь Z. Yang с соавторами [166] изучили взаимодействие между амилоидными фибриллами пептида A β и графеном, сочетая МД-моделирование с АСМ-экспериментом. Моделирование позволило выявить возможность проникновения графена в амилоидные фибриллы и их последующего разрушения, что объяснялось наличием π - π -стэкинга между поверхностью наночастиц и ароматическими остатками пептида A β . Затем с помощью АСМ было установлено, что фибриллы были разрезаны на короткие кусочки после добавления наночастиц оксида графена, что подтверждает эффективность нанолитов на основе графена как ингибитора фибрилляции пептида A β . Исследования [164–166] продемонстрировали, что эксперименты с помощью АСМ и моделирование методом МД могут успешно использоваться, чтобы выявить общие аспекты взаимодействий в различных биологических структурах.

Еще одной важной задачей, которую можно решить в рамках комбинирования АСМ и МД, является анализ адгезионных свойств полимерных материалов. В частности, эти методы были применены для изучения устойчивости мембран из полимерных смесей на основе полисульфона и поливинилпирролидона к загрязнению природными органическими веществами [167]. Эксперименты методом АСМ показали уменьшение силы адсорбции с увеличением массовой доли поливинилпирролидона в системе и позволили предположить механизм засорения рассматриваемых мембран. Основываясь на моделировании

плотности и межфазных сил с помощью МД, авторы проверили предложенный механизм на молекулярном уровне и объяснили обнаруженные улучшения противоположающихся характеристик. Таким образом, экспериментально и теоретически было показано, что добавление поливинилпирролидона может играть важную роль в предотвращении загрязнения мембраны, вызванного природными органическими веществами.

Х. Zhang с соавторами [168] провели измерения силы адгезии между кремний-связывающим пептидом SB7 и поверхностью стекла на уровне отдельной молекулы с использованием АСМ и МД. Методом АСМ было показано, что пептид SB7 имеет значительно более высокую силу адгезии к поверхности, чем другие адгезивные пептиды. МД-моделирование позволило установить, что адгезию пептидов регулируют электростатические взаимодействия между положительно заряженными остатками аргинина и отрицательно заряженной поверхностью. Таким образом, АСМ и МД-моделирование продемонстрировали, что пептид SB7 является многообещающей связывающей меткой для иммобилизации белков на поверхности диоксида кремния.

Комбинация МД и АСМ была также задействована для оценки работы сил адгезии между париленом С и нержавеющей сталью 316L в системах с силансодержащими молекулами и без них [169]. Методы МД и АСМ привели к качественно похожим данным для работы сил адгезии в зависимости от наличия силансодержащих молекул, хотя из-за упрощений в рассмотренных моделях абсолютные значения работы в моделировании были намного меньше экспериментальных. В частности, было показано, что добавление силансодержащих молекул может немного снизить работу сил адгезии. С помощью моделирования методом МД было также установлено, что адгезия между исследуемыми материалами определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Таким образом, было обнаружено, что силансодержащие молекулы могут служить для регулирования адгезионных свойств стентов с лекарственным покрытием.

В работе [170] методами АСМ и МД проведена оценка адгезионных свойств акриловых полимеров, чувствительных к давлению, по отношению к электродам на основе диоксида кремния. С одной стороны, измерения адгезионных сил между полимерами и поверхностью электрода с помощью АСМ показали, что увеличение доли 2-этилгексилакрилата в процессе сополимеризации может улучшить характеристики адгезии акриловых полимеров. С другой стороны, моделирование методом МД позволило авторам подтвердить этот результат, а также дать его объяснение. А именно, было сделано предположение, что более высокая

адгезия может быть связана с наличием водородных связей между полимером и поверхностью в системе с 2-этилгексилакрилатом.

В работе [171] проведено сравнение значений свободной энергии адсорбции полипептида на поверхность аморфного SiO₂, измеренных различными экспериментальными методами и методами компьютерного моделирования, и описаны возможные проблемы, связанные с использованием каждого из методов. В результате сделан вывод о том, что наиболее точным методом измерения свободной энергии является компьютерное моделирование в рамках комплексной методики на основе метода обмена реплик и метадинамики [172]. Однако данный подход крайне требователен к вычислительным ресурсам, и результаты моделирования сильно зависят от выбранного силового поля. Важно отметить, что экспериментальные методы исследования также имеют свои ограничения. Так, для АСМ это – невозможность точного определения положения присоединения кантилевера к адсорбированной молекуле, что приводит к чрезвычайно широкому распределению получаемых расстояний, на которых происходит отрыв молекулы от поверхности. Совместное использование АСМ и МД в некоторых случаях дает возможность обойти ограничения, присущие данным методам по отдельности. В работе [173] оно позволило напрямую измерить энергию гидрофобных взаимодействий отдельной молекулы пептида с модельной поверхностью. В то время как результаты АСМ дополнили и подтвердили результаты моделирования, с помощью моделирования был детально описан процесс растяжения макромолекулы, и отрыв ее от поверхности в процессе проведения эксперимента. Таким образом, методы АСМ и МД не только подтверждали друг друга, но и помогли выявить основные причины наблюдаемых изменений адгезионных свойств различных полимерных систем.

Следует также рассмотреть исследования растяжения полимеров, выполненные методами АСМ и МД. В частности, R.V. Vest с соавторами [174] проследили за разворачиванием химерных белковых конструкций на основе барназы и титина I27 с помощью АСМ-экспериментов и неравновесного МД-моделирования. Было обнаружено, что наличие барназы может уменьшить высоту и количество пиков на АСМ-зависимости силы от расстояния по сравнению с высотой и количеством пиков на кривой для октамера титина I27. Моделирование растяжения барназы методом МД показало, что ее разворачивание сопровождается наличием пиков с небольшой величиной силы на кривых растяжения, в то время как концы барназы являются начальной точкой для его разворачивания. Другими словами, было обнаружено, что белок барназа, вероятно, снижает

устойчивость структуры к действию приложенной силы.

Методами АСМ и неравновесной МД был выполнен также анализ разворачивания и сворачивания белка с анкириновыми повторами N16C [175]. Эксперимент и моделирование привели к практически одинаковым кривым растяжения. В результате исследований был предложен путь векторного сворачивания повторяющихся белков. Кроме того, Y. Song с соавторами [176] объединили методы МД и АСМ для изучения процесса сворачивания цепи полиэтиленоксида в монокристалл, полученный из разбавленного раствора или из расплава. Неравновесное моделирование методом МД показало, что кривые растяжения различаются для кристаллов ПЭО с регулярными и нерегулярными складками. Это различие может отражать разницу во внутримолекулярных силах, действующих при растяжении кристаллов. Эксперимент методом АСМ также выявил различия в кривых растяжения, наблюдаемые в моделировании. Был сделан вывод о том, что способ сворачивания цепей ПЭО может зависеть от подхода к получению их кристаллов. Таким образом, отслеживание молекулярных взаимодействий и конформаций с помощью комбинации методов АСМ и МД позволило значительно улучшить понимание процесса упорядочения полимеров [174–176].

Эксперименты с использованием АСМ ранее комбинировались либо с равновесным [164–170, 177–180], либо с неравновесным [166, 174–176, 181–185] моделированием методом МД. При этом было показано, что неравновесная МД с помощью метода зонтичной выборки позволяет рассчитывать профили свободной энергии в зависимости от расстояния между взаимодействующими молекулярными объектами и, таким образом, дополнять АСМ-изображения описанием термодинамических аспектов молекулярных взаимодействий [166, 182–185]. Еще более редко используемый подход к расширению выборки в МД-моделировании – метадинамика также оказалась чрезвычайно полезной для дополнения АСМ-экспериментов данными о ландшафте поверхности свободной энергии [186]. В свою очередь экспериментальные работы [187–192] показали, что свободная энергия и ее профиль могут быть определены методом АСМ. Таким образом, сравнительный анализ данных о свободной энергии, полученных с помощью АСМ и МД, может существенно обогатить знания о молекулярных взаимодействиях в сложных полимерных системах.

В заключение отметим, что совместный экспериментальный и теоретический подход, сочетающий измерения методом АСМ и моделирование методом МД, может служить ценным инструментом для улучшения понимания молекулярных взаимодействий в большом количестве природных и

синтетических макромолекулярных систем. Данный подход позволяет подробно описать взаимодействия, оценить адгезионные свойства и проследить реакцию полимеров на внешние воздействия. Характеристики, измеряемые методами АСМ и МД, не всегда совпадают, что затрудняет их прямое сравнение. Тем не менее, АСМ и МД можно успешно сочетать, чтобы они не только подтверждали, но и дополняли друг друга. Несомненно, это может привести к новым интересным результатам. Более того, существуют возможности для дальнейших разработок, направленных на прямое сравнение результатов рассматриваемых методов. Например, может быть перспективным объединение АСМ и МД для анализа термодинамики взаимодействий на основе данных о свободной энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинация экспериментальных измерений методами АСМ и компьютерного моделирования методом МД успешно применяется для всестороннего изучения морфологии, механических свойств и особенностей взаимодействий, присущих самым разнообразным природным и синтетическим полимерным системам. АСМ и МД могут быть использованы как в рамках прямого сравнения измеряемых характеристик, так и для подтверждения, интерпретации и дополнения результатов, полученных экспериментально и в моделировании. Совместное применение указанных методов, с одной стороны, дает неоспоримые преимущества в исследовании полимерных систем, но, с другой стороны, сопровождается рядом затруднений. В первую очередь это связано с различными пространственными и временными масштабами, доступными для обсуждаемых методов.

Разрешение при построении топографических карт в атомистическом моделировании и эксперименте могут различаться на порядок, что может приводить к расхождению результатов, полученных данными методами, или их различной интерпретации. С другой стороны, разные масштабы делают привлекательным использование комплексного экспериментально-теоретического подхода для многомасштабного исследования структуры и свойств материала. Важно отметить, что чувствительность смещения зонда перпендикулярно поверхности образца позволяет детектировать разницу в высотах на поверхности материала в диапазоне единиц и долей нанометров, что является доступным для исследования методом атомистического компьютерного моделирования. Огрубление теоретических моделей, рост вычислительных возможностей и развитие методов АСМ позволяют получить информацию о структуре материала на сопоставимом пространственном масштабе, что, несомненно, делает еще

более перспективным совмещением указанных методов.

Различие между экспериментом и моделированием в доступных временных масштабах значительно больше и составляет примерно шесть–восемь порядков, что затрудняет сравнение наномеханических параметров материала, полученных данными методами. Относительно короткие времена моделирования также приводят к проблемам в исследовании свойств материала при низких температурах, при которых подвижность полимеров заторможена. Несмотря на это обстоятельство, моделирование способно дать прямую информацию о деформации материала под нагрузкой и помочь установить молекулярные механизмы, ответственные за его механический отклик при исследовании методом АСМ. Другое обстоятельство, препятствующее прямому сравнению данных, полученных в эксперименте и в моделировании, — упрощенная модель исследуемой системы в компьютерном моделировании и проблемы, связанные с параметризацией взаимодействий ее компонентов. Важно отметить, что корректный выбор параметров при атомистическом компьютерном моделировании является первостепенной и не всегда тривиальной задачей. Данные АСМ в рамках комплексного экспериментально-теоретического подхода могут служить основой для получения корректной модели и, как следствие, максимально достоверных результатов в моделировании.

Кроме того, в ряде случаев результаты АСМ сложны в интерпретации. Это может быть связано не только с неполным знанием структуры и состава исследуемого материала, но и со специфическими взаимодействиями поверхности материала с зондом, которые крайне сложно учесть в рамках эксперимента. Компьютерное моделирование может дать прямую информацию о характере данного взаимодействия и о структуре нанобъектов, детектируемых в АСМ, что служит ключом к интерпретации результатов, полученных в ходе эксперимента.

Таким образом, совместное использование обобщаемых в обзоре методов и комплексный анализ результатов, полученных с их помощью, дают гораздо больше информации, чем каждый метод по отдельности. Такой подход позволяет объединить положительные стороны методов и компенсировать их недостатки. Однако с учетом описанных выше ограничений рассматриваемый экспериментально-теоретический подход должен применяться с полным пониманием особенностей входящих в его состав методов и исследуемых систем, а также с обязательным подтверждением как экспериментальных данных, так и результатов моделирования.

Дальнейшее развитие каждого метода по отдельности, увеличение точности и разрешения методов в будущем должны еще больше стимулировать их совместное использование. Более того, перспективы экспериментально-теоретического подхода еще полностью не реализованы. Так, объединение современных методов моделирования, предоставляющих информацию о свободной энергии системы, с АСМ позволит достичь более глубокого понимания молекулярных взаимодействий в полимерных системах, адгезионных свойств таких систем и их реакции на внешние механические воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 14.W03.31.0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lang S.Y., Shi Y., Hu X.C., Yan H.J., Wen R., Wan L.J.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. V. 17. P. 134.
2. *Inukai J.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2020. V. 21. P. 345.
3. *Marinello F., La Storia A., Mauriello G., Passeri D.* // *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 87. P. 84.
4. *Smirnov M.A., Sokolova M.P., Geydt P., Smirnov N.N., Bobrova N.V., Toikka A.M., Lahderanta E.* // *Mater. Lett.* 2017. V. 199. P. 192.
5. *Sokolova M.P., Smirnov M.A., Samarov A.A., Bobrova N.V., Vorobiov V.K., Popova E.N., Filippova E., Geydt P., Lahderanta E., Toikka A.M.* // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 197. P. 548.
6. *Sokolova M.P., Smirnov M.A., Geydt P., Bugrov A.N., Ovaska S.S., Lahderanta E., Toikka A.M.* // *Polymers.* 2016. V. 8. № 11. P. 403.
7. *Sokolova M.P., Smirnov M.A., Bugrov A.N., Geydt P., Popova E.N., Lahderanta E., Svetlichnyi V.M., Toikka A.M.* // *Polymers.* 2017. V. 9. № 7. P. 268.
8. *Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M.A., Smirnov A.V., Lahderanta E., Svetlichnyi V.M., Toikka A.M.* // *Polymers.* 2018. V. 10. № 11. P. 1222.
9. *Smirnov M.A., Nikolaeva A.L., Bobrova N.V., Vorobiov V.K., Smirnov A.V., Lahderanta E., Sokolova M.P.* // *Polym. Test.* 2021. V. 97. P. 107156.
10. *He C., Shi S., Wu X., Russell T.P., Wang D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 22. P. 6793.
11. *Skibinski J., Frydrych J., Rebis J., Rozniatowski K.* // *J. Power Technol.* 2017. V. 97. № 2. P. 103.
12. *Li H.X., Russell T.P., Wang D.* // *Chinese J. Polym. Sci.* 2021. V. 39. P. 651.
13. *Wu X., Shi S., Yu Z., Russell T.P., Wang D.* // *Polymer.* 2018. V. 146. P. 188.
14. *Kiio T.M., Park S.* // *Int. J. Med. Sci.* 2020. V. 17. № 7. P. 844.
15. *Babu P.K.V., Radmacher M.* // *Front. Neurosci.* 2019. V. 13. P. 600.
16. *Zemła J., Danilkiewicz J., Orzechowska B., Pabijan J., Seweryn S., Lekka M.* // *Semin. Cell Dev. Biol.* 2018. V. 73. P. 115.

17. *Korneev D.V., Popova A.V., Generalov V.M., Zaitsev B.N.* // *Biophys.* 2016. V. 61. № 3. P. 413.
18. *Habibullah H.* // *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 2020. V. 159. P. 107776.
19. *Суслов А.А., Чижик С.А.* // *Материалы, технологии, инструменты.* 1997. V. 3. P. 78.
20. *Krieg M., Fläschner G., Alsteens D., Gaub B.M., Roos W.H., Wuite G.J.L., Gaub H.E., Gerber C., Dufre ne Y.F., M ller D.J.* // *Nat. Rev. Phys.* 2019. V. 1. № 1. P. 41.
21. *Alsteens D., Gaub H.E., Newton R., Pfreundschuh M., Gerber C., M ller D.J.* // *Nat. Rev. Mater.* 2017. V. 2. № 5.
22. *Patel A.N., Kranz C.* // *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2018. V. 11. P. 329.
23. *Liu Y., Vancso G.J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 104. P. 101232.
24. *Kumaki J.* // *Polym. J.* 2016. V. 48. P. 3.
25. *Xu H., Shirvanyants D., Beers K., Matyjaszewski K., Rubinstein M., Sheiko S.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. № 20. P. 1.
26. *Hobbs J.K., Farrance O.E., Kailas L.* // *Polymer.* 2009. V. 50. P. 4281.
27. *Magonov S.N., Reneker D.H.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997. V. 27. № 1. P. 175.
28. *Bao Y., Luo Z., Cui S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 9. P. 2799.
29. *Efremov Y.M., Okajima T., Raman A.* // *Soft Matter.* 2019. V. 16. № 1. P. 64.
30. *Miranda A., G mez-Varela A.I., Stylianou A., Hirvonen L.M., S nchez H., De Beule P.A.A.* // *Nanoscale.* 2021. V. 13. № 4. P. 2082.
31. *Lherbette M., Dos Santos  ., Hari-Gupta Y., Fili N., Toseland C.P., Schaap I.A.T.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 8116.
32. *Nguyen-Tri P., Ghassemi P., Carriere P., Nanda S., Asadi A.A., Nguyen D.D.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1142.
33. *Hollingsworth S.A., Dror R.O.* // *Neuron.* 2018. V. 99. P. 1129.
34. *Allen M.P., Tildesley D.J.* // *Comput. Simul. Liq. Oxford Scholarship Online.* 2017.
35. *Lyulin S.V., Larin S.V., Nazarychev V.M., Fal'kovich S.G., Kenny J.M.* // *Polymer Science C.* 2016. V. 58. № 1. P. 2.
36. *Volgin I.V., Larin S.V., Lyulin S.V.* // *Polymer Science C.* 2018. V. 60. № 2. P. 122.
37. *Marrink S.J., Corradi V., Souza P.C.T., Ing lfsson H.I., Tieleman D.P., Sansom M.S.P.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 9. P. 6184.
38. *Perilla J.R., Goh B.C., Cassidy C.K., Liu B., Bernardi R.C., Rudack T., Yu H., Wu Z., Schulten K.* // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2015. V. 31. P. 64.
39. *Enkavi G., Javanainen M., Kulig W., R g T., Vattulainen I.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 9. P. 5607.
40. *Ilie I.M., Caflisch A.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 12. P. 6956.
41. *Gartner T.E., Jayaraman A.* // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 3. P. 755.
42. *Cisneros G.A., Karttunen M., Ren P., Sagui C.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 1. P. 779.
43. *Corradi V., Sejdiu B.I., Mesa-Galloso H., Abdizadeh H., Noskov S.Y., Marrink S.J., Tieleman D.P.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 9. P. 5775.
44. *Nazarychev V.M., Larin S.V., Lukasheva N.V., Glova A.D., Lyulin S.V.* // *Polymer Science A* 2013. V. 55. № 9. P. 570.
45. *Falkovich S.G., Larin S.V., Lukasheva N.V., Nazarychev V.M., Tolmachev D.A., Glova A.D., Mezhenkaia D.A., Kenny J.M., Lyulin S.V.* // *Multifunct. Polym. Nanocomposites Based Cellul. Reinf.* / Ed. by D. Pugla, E. Fortunati, J.M. Kenny. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 313.
46. *Lukasheva N.V., Tolmachev D.A., Nazarychev V.M., Kenny J.M., Lyulin S.V.* // *Soft Matter.* 2017. V. 13. № 2. P. 474.
47. *Lukasheva N.V., Tolmachev D.A., Karttunen M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 3. P. 1067.
48. *Tolmachev D.A., Lukasheva N.V.* // *Polymer Science A.* 2014. V. 56. № 4. P. 545.
49. *Tolmachev D., Lukasheva N., Mamistvalov G., Karttunen M.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1279.
50. *Tolmachev D.A., Lukasheva N.V.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 37. P. 13473.
51. *Falkovich S.G., Martinez-Seara H., Nesterenko A.M., Vattulainen I., Gurtovenko A.A.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 22. P. 4585.
52. *Gurtovenko A.A., Karttunen M.* // *Langmuir.* 2019. V. 35. № 42. P. 13753.
53. *Gurtovenko A.A., Javanainen M., Lolicato F., Vattulainen I.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 5. P. 1005.
54. *Kostritskii A.Y., Tolmachev D.A., Lukasheva N.V., Gurtovenko A.A.* // *Langmuir.* 2017. V. 33. № 44. P. 12793.
55. *Gurtovenko A.A., Mukhamadiarov E.I., Kostritskii A.Y., Karttunen M.* // *J. Phys. Chem. B* 2018. V. 122. № 43. P. 9973.
56. *Karttunen M., Rottler J., Vattulainen I., Sagui C.* // *Curr. Top. Membr.* 2008. V. 60. P. 49.
57. *Dubou -Dijon E., Javanainen M., Delcroix P., Jungwirth P., Martinez-Seara H.* // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. № 5. P. 50901.
58. *Dubou -Dijon E., Delcroix P., Martinez-Seara H., Hlad lkov J., Coufal P., Kř zek T., Jungwirth P.* // *J. Phys. Chem. B* 2018. V. 122. № 21. P. 5640.
59. *Wong-ekkabut J., Karttunen M.* // *Biochim. Biophys. Acta – Biomembr.* 2016. V. 1858. № 10. P. 2529.
60. *Lyubartsev A.P., Rabinovich A.L.* // *Soft Matter.* 2011. V. 7. № 1. P. 25.
61. *Rabinovich A.L., Lyubartsev A.P.* // *Polymer Science C.* 2013. V. 55. № 1. P. 162.
62. *Baljon A.R.C., Williams S., Balabaev N.K., Paans F., Hudzinskyy D., Lyulin A.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2010. V. 48. № 11. P. 1160.
63. *Mazo M.A., Manevitch L.I., Gusarova E.B., Shamaev M.Y., Berlin A.A., Balabaev N.K., Rutledge G.C.* // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. № 10. P. 2964.
64. *Mazo M.A., Manevitch L.I., Gusarova E.B., Berlin A.A., Balabaev N.K., Rutledge G.C.* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. № 44. P. 17056.
65. *Mazo M.A., Shamaev M.Y., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. P. 1285.

66. Glyakina A.V., Balabaev N.K., Galzitskaya O.V. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 4. P. 45102.
67. Zubova E.A., Balabaev N.K., Musienko A.I., Gusarova E.B., Mazo M.A., Manevitch L.I., Berlin A.A. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 22. P. 224906.
68. Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Y. // Macromolecules. 2017. V. 50. № 1. P. 432.
69. Mazo M., Balabaev N., Alentiev A., Yampolskii Y. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 4. P. 1398.
70. Lyulin A.V., Balabaev N.K., Baljon A.R.C., Mendoza G., Frank C.W., Yoon D.Y. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 20. P. 203314.
71. Balabaev N.K., Mazo M.A., Lyulin A.V., Oleinik E.F. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 6. P. 633.
72. Markelov D.A., Mazo M.A., Balabaev N.K., Gotlib Y.Y. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 1. P. 53.
73. Kondratyuk N.D., Pisarev V.V. // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 498. P. 151.
74. Kondratyuk N.D., Norman G.E., Stegailov V.V. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 825.
75. Guseva D.V., Komarov P.V., Lyulin A.V. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 11. P. 114903.
76. Komarov P., Chiu Y.T., Chen S.M., Reineker P. // Macromol. Theory Simul. 2010. V. 19. № 1. P. 64.
77. Glova A.D., Melnikova S.D., Mercurieva A.A., Larin S.V., Lyulin S.V. // Polymers. 2019. V. 11. P. 2056.
78. Birshtein T.M., Polotsky A.A., Glova A.D., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Nazarychev V.M., Lyulin S.V. // Polymer. 2018. V. 147. P. 213.
79. Glova A.D., Falkovich S.G., Larin S.V., Mezhenkaia D.A., Lukashova N.V., Nazarychev V.M., Tolmachev D.A., Mercurieva A.A., Kenny J.M., Lyulin S.V. // Polym. Int. 2016. V. 65. № 8. P. 892.
80. Glova A.D., Larin S.V., Falkovich S.G., Nazarychev V.M., Tolmachev D.A., Lukashova N.V., Lyulin S.V. // Soft Matter. 2017. V. 13. № 37. P. 6627.
81. Glova A.D., Larin S.V., Nazarychev V.M., Karttunen M., Lyulin S.V. // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 29.
82. Glova A.D., Falkovich S.G., Dmitrienko D.I., Lyulin A.V., Larin S.V., Nazarychev V.M., Karttunen M., Lyulin S.V. // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 552.
83. Sharma P., Roy S., Karimi-Varzaneh H.A. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 7. P. 1367.
84. Glova A.D., Melnikova S.D., Mercurieva A.A., Larin S.V., Nazarychev V.M., Polotsky A.A., Lyulin S.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 457.
85. Lyulin S.V., Gurtovenko A.A., Larin S.V., Nazarychev V.M., Lyulin A.V. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 15. P. 6357.
86. Tolmachev D.A., Boyko O.S., Lukashova N.V., Martinez-Seara H., Karttunen M. // J. Chem. Theory Comput. 2020. V. 16. P. 677.
87. Shaytan A.K., Armeev G.A., Goncarencu A., Zhurkin V.B., Landsman D., Panchenko A.R. // J. Mol. Biol. 2016. V. 428. № 1. P. 221.
88. Meli M., Colombo G. // Int. J. Mol. Sci. 2013. V. 14. P. 12157.
89. Sugita Y., Kamiya M., Oshima H., Re S. // Methods Mol. Biol. 2019. V. 2022. P. 155.
90. Barducci A., Bonomi M., Parrinello M. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2011. V. 1. P. 826.
91. Abrams C., Bussi G. // Entropy. 2014. V. 16. P. 163.
92. Do T.N., Choy W.Y., Karttunen M. // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12. P. 395.
93. Piana S., Klepeis J.L., Shaw D.E. // Curr. Opin. Struct. Biol. 2014. V. 24. P. 98.
94. Bussi G., Laio A. // Nat. Rev. Phys. 2020. V. 2. P. 200.
95. Kahlen J., Peter C., Donadio D. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. № 36. P. 6863.
96. Yang J., Calero C., Bonomi M., Martí J. // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. P. 4495.
97. Glova A.D., Volgin I.V., Nazarychev V.M., Larin S.V., Lyulin S.V., Gurtovenko A.A. // RSC Adv. 2019. V. 9. № 66. P. 38834.
98. Nazarychev V.M., Glova A.D., Volgin I.V., Larin S.V., Lyulin A.V., Lyulin S.V., Gurtovenko A.A. // Int. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 165. P. 120639.
99. Lyubartsev A.P., Rabinovich A.L. // Biochim. Biophys. Acta Biomembr. 2016. V. 1858. № 10. P. 2483.
100. Kondratyuk N.D., Lankin A.V., Norman G.E., Stegailov V.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012107.
101. Kondratyuk N.D., Norman G.E., Stegailov V.V. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 20. P. 204504.
102. Kondratyuk N.D. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012048.
103. Dong Y., Li Q., Martini A. // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2013. V. 31. P. 030801.
104. Israilewitz B., Gao M., Schulten K. // Curr. Opin. Struct. Biol. 2001. V. 11. № 2. P. 224.
105. Pleshakova T.O., Bukharina N.S., Archakov A.I., Ivanov Y.D. // Int. J. Mol. Sci. 2018. V. 19. № 4.
106. Parot P., Dufrêne Y.F., Hinterdorfer P., Le Grimmelc C., Navajas D., Pellequer J.L., Scheuring S. // J. Mol. Recognit. 2007. V. 20. № 6. P. 418.
107. An Y., Manuguri S.S., Malmström. J. // Methods Mol. Biol. 2020. V. 2073. P. 247.
108. Häberle W. // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 1991. V. 9. № 2. P. 1210.
109. Young T.J., Monclus M.A., Burnett T.L., Broughton W.R., Ogin S.L., Smith P.A. // Meas. Sci. Technol. 2011. V. 22. № 12.
110. Friesner R.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2005. V. 102. № 19. P. 6648.
111. Ruipérez F. // Int. Rev. Phys. Chem. 2019. V. 38. № 3–4. P. 343.
112. Vanommeslaeghe K., MacKerell A.D. // Biochim. Biophys. Acta—Gen. Subj. 2015. V. 1850. № 5. P. 861.
113. Senn H.M., Thiel W. // Angew. Chemie Int. Ed. 2009. V. 48. № 7. P. 1198.
114. Lemke T., Peter C., Kukharev O. // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. № 11. P. 5476.
115. Laio A., Parrinello M. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002. V. 99. № 20. P. 12562.
116. Torrie G.M., Valleau J.P. // J. Comput. Phys. 1977. V. 23. № 2. P. 187.
117. Izrailev S., Stepaniants S., Israilewitz B., Kosztin D., Lu H., Molnar F., Wriggers W., Schulten K. Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas / Ed. by Deuffhard P., Hermans J., Leimkuhler

- B., Mark A.E., Reich S., Skeel R.D. Berlin: Springer-Verlag, 1998. P. 39.
118. Dou Z., Qian J., Li Y., Wang Z., Zhang Y., Lin R., Wang T. // *Ultramicroscopy*. 2020. V. 212.
119. Guzmán D.L., Roland J.T., Keer H., Kong Y.P., Ritz T., Yee A., Guan Z. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 18. P. 3892.
120. Mücksch C., Urbassek H.M. // *J. Chem. Theory Comput.* 2016. V. 12. № 3. P. 1380.
121. Ozer G., Valeev E.F., Quirt S., Hernandez R. // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. V. 6. № 10. P. 3026.
122. Noh S.Y., Notman R. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. P. 034115.
123. Schiller U.D., Krüger T., Henrich O. // *Soft Matter*. 2017. V. 14. № 1. P. 9.
124. Bahramian A. // *Surf. Interface Anal.* 2015. V. 47. № 1. P. 1.
125. Drechsler S., Balog S., Kilbinger A.F.M., Casalini T. // *Soft Matter*. 2019. V. 15. № 36. P. 7250.
126. Bizzarri A.R., Bonanni B., Costantini G., Cannistraro S. // *ChemPhysChem* 2003. V. 4. № 11. P. 1189.
127. Pieczywek P.M., Koziół A., Płaziński W., Cybulska J., Zdunek A. // *Food Hydrocoll.* 2020. V. 104. P. 105726.
128. Garay A.S., Rodrigues D.E., Fuselli A., Martino D.M., Passeggi M.C.G. // *J. Phys. Chem. B* 2016. V. 120. № 13. P. 3414.
129. Jamil T., Gissinger J.R., Garley A., Saikia N., Upadhyay A.K., Heinz H. // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 23. P. 11183.
130. Jeong S., Pinals R.L., Dharmadhikari B., Song H., Kalluri A., Debnath D., Wu Q., Ham M.H., Patra P., Landry M.P. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 7074
131. Włoch J., Terzyk A.P., Wiśniewski M., Kowalczyk P. // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 15. P. 4526.
132. Connelly L., Jang H., Teran Arce F., Ramachandran S., Kagan B.L., Nussinov R., Lal R. // *Biochemistry*. 2012. V. 51. № 14. P. 3031.
133. Tian M., Li B., Shen L. // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. № 12. P. 1759.
134. Rajput R., Balasubramani G.L., Srivastava A., Wahi D., Shrivastava N., Kundu B., Grover A. // *Biochem. J.* 2019. V. 476. № 12. P. 1817.
135. Bhat I.A., Roy B., Hazra P., Kabir-ud-Din // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 538. P. 489.
136. Cai B., Li Z., Chen C.L. // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. № 1. P. 81.
137. Oda Y., Kawaguchi D., Morimitsu Y., Yamamoto S., Tanaka K. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 20914
138. Liekkinen J., de Santos Moreno B., Paananen R.O., Vattulainen I., Monticelli L., Bernardino de la Serna J., Javanainen M. // *Front. Cell Dev. Biol.* 2020. V. 8. P. 581016.
139. Yu J., Jackson N.E., Xu X., Brettmann B.K., Ruths M., De Pablo J.J., Tirrell M. // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. P. 1497.
140. Brettmann B., Pincus P., Tirrell M. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 3. P. 1225.
141. Onaran G., Yurtsever M., Yilgor I. // *Comput. Mater. Sci.* 2019. V. 167. P. 160.
142. Sevinis Ozbulut E.B., Seven S., Bilge K., Akkas T., Tas C.E., Yıldız B., Atilgan C., Menciloglu Y.Z., Unal S. // *Polymer*. 2020. V. 188. P. 122114.
143. Liu Z., Cao L., Zhou T., Dong Z. // *Energy and Fuels* 2020. V. 34. № 4. P. 4006.
144. Liang M., Wang Y., Sun S., Yang W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 16. P. 48595.
145. Tang H., Zhao Y., Shan S., Yang X., Liu D., Cui F., Xing B. // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. № 14. P. 7689.
146. Kolberg A., Wenzel C., Hackenstrass K., Schwarzl R., Rüttiger C., Hugel T., Gallei M., Netz R.R., Balzer B.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 29. P. 11603.
147. Sotomayor M., Schulten K. // *Science*. 2007. V. 316. P. 1144.
148. Nakajima K., Ito M., Wang D., Liu H., Nguyen H.K., Liang X., Kumagai A., Fujinami S. // *Microscopy*. 2014. V. 63. № 3. P. 193.
149. Hosoya R., Morita H., Nakajima K. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 15. P. 6163.
150. Sapra K.T., Qin Z., Dubrovsky-Gaupp A., Aebi U., Müller D.J., Buehler M.J., Medalia O. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 6205.
151. Wang W., Kistler K.A., Sadeghipour K., Baran G. // *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 2008. V. 372. № 47. P. 7007.
152. Ikeshima D., Miyamoto K., Yonezu A. // *Polymer*. 2019. V. 173. P. 80.
153. Onofrio N., Venturini G.N., Strachan A. // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 094309.
154. Kim H., Venturini G., Strachan A. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 094325.
155. Zhang G., Jiang H., Fan N., Yang L., Guo J., Peng B. // *Mod. Phys. Lett. B* 2018. V. 32. № 18. P. 1850198.
156. Pawlak R., Vilhena J.G., D'astolfo P., Liu X., Prampolini G., Meier T., Glatzel T., Lemkul J.A., Häner R., Decurtins S., Baratoff A., Pérez R., Liu S.X., Meyer E. // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 652.
157. Singh M.K., Kang C., Ilg P., Crockett R., Kröger M., Spencer N.D. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. № 24. P. 10174.
158. Guo X., Li Q., Liu T., Kang R., Jin Z., Guo D. // *Front. Mech. Eng.* 2017. V. 12. № 1. P. 89.
159. Promyoo R., El-Mounayri H., Agarwal M. // *Conf. Proc. Soc. Exp. Mech. Ser.* 2018. V. 5. P. 51.
160. Promyoo R., El-Mounayri H., Varahramyan K. // *Comput. Sci. Inf. Technol.* 2014. P. 151.
161. Fang T.H., Weng C.I., Chang J.G. // *Surf. Sci.* 2002. V. 501. P. 138.
162. Cai W., Xu D., Qian L., Wei J., Xiao C., Qian L., Lu Z.Y., Cui S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 24. P. 9500.
163. Cai W., Lu S., Wei J., Cui S. // *Macromolecules*. 2019. V. 52. № 19. P. 7324.
164. Zabolotnaya E., Mela I., Williamson M.J., Bray S.M., Yau S.K., Papatziomou D., Edwardson J.M., Robinson N.P., Henderson R.M. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2020. V. 117. № 26. P. 14936.
165. Soto P., Gaete P.S., Fuentes C., Lozano B., Naulin P.A., Figueroa X.F., Barrera N.P. // *Front. Cell. Neurosci.* 2020. V. 14.

166. Yang Z., Ge C., Liu J., Chong Y., Gu Z., Jimenez-Cruz C.A., Chai Z., Zhou R. // *Nanoscale* 2015. V. 7. № 44. P. 18725.
167. Miyamoto K., Ikeshima D., Furutani T., Xiao H., Yonezu A., Chen X. // *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 2019. V. 7. № 3. P. 035003.
168. Zhang X., Chen J., Li E., Hu C., Luo S.-Z., He C. // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 600918
169. Youssefian S., Rahbar N. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2013. V. 18. P. 1.
170. Pan Y., Ge S., Rashid Z., Gao S., Erwin A., Tsukruk V., Vogiatzis K.D., Sokolov A.P., Yang H., Cao P.-F. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. № 4. P. 3387.
171. Meißner R.H., Wei G., Ciacchi L.C. // *Soft Matter* 2015. V. 11. № 31. P. 6254.
172. Camilloni C., Provasi D., Tiana G., Broglia R.A. // *Proteins Struct. Funct. Genet.* 2008. V. 71. № 4. P. 1647.
173. Stock P., Monroe J.I., Utzig T., Smith D.J., Shell M.S., Valtiner M. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. № 3. P. 2586.
174. Best R.B., Li B., Steward A., Daggett V., Clarke J. // *Biophys. J.* 2001. V. 81. № 4. P. 2344.
175. Lee W., Zeng X., Zhou H.-X., Bennett V., Yang W., Marszalek P.E. // *J. Biol. Chem.* 2010. V. 285. № 49. P. 38167.
176. Song Y., Feng W., Liu K., Yang P., Zhang W., Zhang X. // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 12. P. 3853.
177. Mosquera-Giraldo L.I., Borca C.H., Parker A.S., Dong Y., Edgar K.J., Beaudoin S.P., Slipchenko L.V., Taylor L.S. // *Biomacromolecules*. 2018. V. 19. № 12. P. 4593.
178. Lo K.C., Hau K.I., Chan W.K. // *Nanoscale* 2018. V. 10. № 14. P. 6474.
179. Bassalah M.E.A., Cerdà J.J., Sintes T., Aschi A., Othman T. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 96. P. 55.
180. Ikai T., Wada Y., Takagi Y., Shinohara K. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 46. P. 7057.
181. Taylor D.E., Strawhecker K.E., Shanholtz E.R., Sorescu D.C., Sausa R.C. // *J. Phys. Chem. A* 2014. V. 118. № 27. P. 5083.
182. Mondal J., Halverson D., Li I.T.S., Stirnemann G., Walker G.C., Berne B.J. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015. V. 112. № 30. P. 9270.
183. Georgakilas V., Demeslis A., Ntararas E., Kouloumpis A., Dimos K., Gournis D., Kocman M., Otyepka M., Zbořil R. // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. № 10. P. 1481.
184. Awasthi N., Kopec W., Wilkosz N., Jamróz D., Hub J.S., Zatorska M., Petka R., Nowakowska M., Kepczynski M. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5. № 2. P. 780.
185. Pérez-Fuentes L., Drummond C., Faraudo J., Bastos-González D. // *Soft Matter*. 2015. V. 11. № 25. P. 5077.
186. Casillas-Ituarte N.N., Cruz C.H.B., Lins R.D., DiBartola A.C., Howard J., Liang X., Höök M., Viana I.F.T., Sierra-Hernández M.R., Lower S.K. // *J. Biol. Chem.* 2017. V. 292. № 21. P. 8797.
187. Schlierf M., Rief M. // *Biophys. J.* 2006. V. 90. № 4. P. L33.
188. Harris N.C., Song Y., Kiang C.-H. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. № 6. P. 068101.
189. Guo S., Lad N., Ray C., Akhremichev B.B. // *Biophys. J.* 2009. V. 96. № 8. P. 3412.
190. Gebhardt J.C.M., Bornschlöggl T., Rief M. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2010. V. 107. № 5. P. 2013.
191. Woodside M.T., Block S.M. // *Annu. Rev. Biophys.* 2014. V. 43. № 1. P. 19.
192. Drechsler A., Elmahdy M.M., Uhlmann P., Stamm M. // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 16. P. 4739.