

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 2, серия С, 2022

Макромолекулярные системы сложной архитектуры <i>А. В. Якиманский</i>	83
Пути оптимизации синтеза сверхсшитого полистирола. Сшивание монохлордиметиловым эфиром <i>М. П. Цюрупа, Э. К. Блиникова, Ю. А. Давидович, М. М. Ильин, В. А. Даванков</i>	85
Новые подходы к радикальной полимеризации с переносом атома и их реализация в синтезе функциональных полимеров и гибридных макромолекулярных структур <i>И. Д. Гришин</i>	92
Ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксаны: синтез, свойства, применение <i>К. В. Дерябин, Р. М. Исламова</i>	106
Изгибная жесткость разветвленных полимерных щеток на мембране конечной толщины <i>И. В. Михайлов, А. А. Даринский, Т. М. Бирштейн</i>	121
Полимеризация мицеллообразующих мономеров <i>И. М. Зорин, Н. А. Зорина, П. А. Фетин</i>	135
Амфифильные сополимеры различного строения на основе полиэтиленгликоля: синтез, физико-химические свойства и цитотоксичность <i>М. Ю. Заремский, Н. С. Мелик-Нубаров, И. Д. Гроздова, Э. Э. Алиев, С. А. Румянцев</i>	148
Гребнеобразные полиэлектролиты с катионами хинолиния и триметиламмония в мицеллярном катализе <i>П. А. Фетин, В. И. Фетина, М. В. Кадников, А. А. Лезов, И. М. Зорин</i>	158
Влияние отжига при высоких значениях температуры на морфологию водных растворов звездообразного поли-2-изопропил-2-оксазолина и линейного поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина <i>А. В. Смирнова, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов</i>	168
Ионная полимеризация с раскрытием цикла в синтезе звездообразных полимеров <i>А. Н. Блохин, М. М. Дудкина, А. В. Теньковцев</i>	176
Последние достижения в области синтеза поликарборансилоксанов <i>В. А. Васнев, Г. Д. Маркова</i>	192
Самоорганизация молекулярных щеток на основе полифлуорена с боковыми цепями полиметакриловой кислоты в этаноле и воде <i>М. А. Симонова, Д. М. Ильгач, К. И. Каскевич, М. И. Непомнящая, Л. С. Литвинова, А. П. Филиппов, А. В. Якиманский</i>	206
Сополимеры на основе поливинилиденфторида с привитыми цепями полиэтилметакрилата: синтез, термические и диэлектрические свойства <i>Е. А. Клеймюк, А. И. Косякова, А. И. Бузин, В. Г. Шевченко, Ю. Н. Лупоносов, С. А. Пономаренко</i>	218
Влияние строения лучей и способа их присоединения к каликс[4]арену на процессы самоорганизации в водных растворах термочувствительных звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов <i>Т. Ю. Кирилэ, А. Б. Разина, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов</i>	229

Амфифильные блок-привитые молекулярные щетки АВА-типа на основе полиимида	237
<i>И. В. Иванов, А. В. Кашина, Н. В. Кукаркина, А. В. Якиманский</i>	
Амино- и сульфосодержащие молекулярные щетки на основе олигоэтиленгликоль(мет)акрилатов – синтез и свойства в растворах	251
<i>А. С. Симагин, М. В. Савинова, Д. М. Каморин, О. А. Казанцев, Д. В. Орехов, М. А. Симонова, С. В. Орехов</i>	
Синтез и свойства полимерных фотонных кристаллов на основе частиц ядро–оболочка	265
<i>Н. Н. Шевченко, Б. М. Шабсельс, Д. И. Юрасова, Ю. О. Скуркис</i>	
Молекулярный переключатель на основе линейной макромолекулы, внедренной в щетку из привитых дендронов второй генерации	277
<i>А. А. Полоцкий, Т. М. Бирштейн</i>	

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

DOI: 10.31857/S2308114722700200

Настоящий тематический выпуск журнала представляет современное состояние исследований в области синтеза и исследования свойств макромолекулярных систем сложной архитектуры, проводимых в России силами ведущих институтов Академии наук и университетов. В настоящее время эта область исследований претерпевает бурное развитие, что связано с возможностью широкого варьирования свойств таких макромолекулярных систем в соответствии с требованиями, предъявляемыми к полимерным материалам в различных технических и биомедицинских приложениях.

Сложные макромолекулярные архитектуры играют решающую роль в современной науке о полимерах. Контроль над функциональностью полимера, составом полимера и топологией полимера дает возможность получать полимерные материалы для применения в различных областях, например, микроэлектронные материалы, средства доставки лекарств и генов, сверхмягкие эластомеры и т.д.

Работы, представленные в данном тематическом выпуске охватывают весьма широкий круг макромолекулярных систем сложной архитектуры, к которым относятся такие системы, как, например, регулярно привитые полимеры, которые в зависимости от длины и густоты прививки боковых цепей подразделяются на гребнеобразные полимеры (П.А. Фетин с соавторами “Гребнеобразные полиэлектролиты с катионами хинолина и триметиламмония в мицеллярном катализе”) и макромолекулярные щетки (Е.А. Клеймюк с соавторами “Сополимеры на основе поливинилиденфторида с привитыми цепями полиэтилметакрилата: синтез, термические и диэлектрические свойства”, И.В. Иванов с соавторами “Амфифильные блок-привитые молекулярные щетки АВА-типа на основе полиимида”, А.С. Симагин с соавторами “Синтез и растворные свойства амина- и сульфосодержащих молекулярных щеток на основе олигоэтиленгликоль(мет)акрилатов”), звездообразные полимеры с различными центрами ветвления, полимерные мицеллы (И.М. Зорин “Полимеризация мицеллообразующих мономеров”), сверхсшитые полимерные сорбенты (М.П. Цюрупа с соавторами “Пути оптимизации синтеза сверхсшитого полистирола. Сшивание монохлордиметилловым эфиром”).

Развитие методов синтеза сложных макромолекулярных архитектур неразрывно связано с разработкой современных методов контролируемой радикальной и ионной полимеризации, благодаря относительной простоте этих методов и толерантности к различным функциональным группам. Это направление исследований отражено в работах И.Д. Гришина “Современные методы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома в синтезе функциональных полимеров”, К.В. Дерябина и Р.М. Исламовой “Ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксаны: синтез, свойства, применение”, В.А. Васнева и Г.Д. Марковой “Поликарборансилоксаны в XXI веке”, А.Н. Блохина с соавторами “Ионная полимеризация с раскрытием цикла в синтезе звездообразных полимеров”.

Особый интерес к макромолекулярным системам сложной архитектуры связан с возможностью придания таким системам амфифильных свойств, благодаря наличию в их структуре цепей или фрагментов как гидрофильной, так и гидрофобной природы, что особенно важно для биомедицинских технологий целевой доставки гидрофобных лекарственных средств. К исследованиям в этой области относятся упомянутая выше работа И.В. Иванова с соавторами, а также работы М.Ю. Заремского с соавторами “Амфифильные сополимеры различного строения на основе полиэтиленгликоля: синтез, физико-химические свойства и цитотоксичность” и М.А. Симоновой с соавторами “Самоорганизация молекулярных щеток на основе полифлуорена с боковыми цепями полиметакриловой кислоты в этаноле и воде”.

В зависимости от внешних условий, например температура или природа растворителя, такие амфифильные макромолекулярные системы претерпевают процессы самоорганизации и фазового разделения, образуя различные наноструктуры. Отдельный класс амфифильных систем образуют термочувствительные полимеры, обладающие нижней критической температурой растворения и выпадающие в осадок выше данной температуры. Эти исследования представлены работами А.В. Смирновой с соавторами “Влияние отжига при высоких температурах на свойства водных растворов звездообразного поли-2-изопропил-2-оксазолина и линейного поли-2-этил-2-оксазина” и Т.Ю. Кирилэ с соавторами

“Влияние строения лучей и способа их присоединения к каликс[4]арену на процессы самоорганизации в водных растворах термочувствительных звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов”, в которых изучаются термочувствительные свойства звездообразных полимеров, синтезируемых методом контролируемой катионной полимеризации.

К сложноорганизованным макромолекулярным архитектурам относятся также трехмерно упорядоченные системы полимерных микросфер, получившие название фотонных кристаллов, благодаря способности селективного отражения видимого света с длиной волны, зависящей от размера микросфер. Исследования таких систем представлены в настоящем выпуске работой Н.Н. Шевченко с соавторами “Синтез и свойства полимерных фотонных кристаллов на основе частиц ядро/оболочка”.

В настоящее время большое внимание исследователями как в России, так и во всем мире уделяется теоретическим исследованиям макромолекулярных систем сложной архитектуры, которые позволяют определить движущие силы и

ключевые факторы процессов их самоорганизации и на этой основе предложить различные способы целенаправленного управления такими процессами. Эти исследования продолжают работы сотрудников Института высокомолекулярных соединений РАН, принадлежащих к научным школам профессора Ю.Я. Готлиба (И.В. Михайлов, А.А. Даринский, Т.М. Бирштейн “Изгибная жесткость разветвленных полимерных щеток на мембране конечной толщины) и профессора Т.М. Бирштейн (А.А. Полоцкий, Т.М. Бирштейн “Термочувствительный молекулярный переключатель на основе дендронной щетки и внедренной в нее линейной макромолекулы”).

Мы надеемся, что статьи, вошедшие в настоящий выпуск, дадут читателям журнала представление о перспективных направлениях исследований в области макромолекулярных систем сложной архитектуры и позволят привлечь к ним внимание специалистов в области полимерного материаловедения и смежных областей.

А.В. Якиманский

УДК 541.64:547.271

ПУТИ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА. СШИВАНИЕ МОНОХЛОРДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

© 2022 г. М. П. Цюрупа^{а,*}, З. К. Блинникова^а, Ю. А. Давидович^а,
М. М. Ильин^а, В. А. Даванков^а

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

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

Поступила в редакцию 24.01.2022 г.

После доработки 20.04.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Статья посвящена разработке улучшенного метода синтеза сверхсшитого полистирола путем сшивания сополимера стирола с 0.5% дивинилбензола монохлордиметиловым эфиром на 100, 150, 200 и 300% по реакции Фриделя–Крафтса. Модификация заключается как в снижении расхода катализатора SnCl₄, так и в полной его замене более активным и менее дорогим катализатором FeCl₃. Уменьшение количества SnCl₄ с 1.0 до 0.1 моль/моль эфира приводит к образованию сверхсшитых сеток, которые неплохо набухают в несольватирующих растворителях, имеют довольно низкую кажущуюся плотность и заметный объем пор, но при этом удивительно малую внутреннюю удельную поверхность. Последнее наблюдение можно объяснить формированием сеток с очень узкими порами, недоступными тестирующим атомам аргона. Ситуация кардинально меняется, если в реакционную смесь дополнительно добавить оксалилхлорид (0.5 моль/моль эфира)₇ который реагирует с метанолом в момент его образования в ходе реакции эфира с полистиролом. Эта реакция протекает столь активно, что позволяет уменьшить количество SnCl₄, по крайней мере, в 13 раз, а порцию FeCl₃ – в 30 раз по сравнению с ранее рекомендованным количеством FeCl₃ 0.3 моль/моль монохлордиметилового эфира.

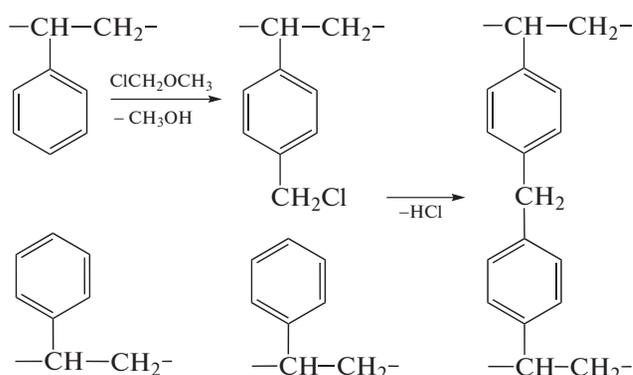
DOI: 10.31857/S2308114722700054

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сверхсшитый полистирол нискал популярность в качестве универсального гидрофобного сорбента, эффективно и обратимо поглощающего как неполярные, так и полярные органические вещества из газовых и водных сред. Своими полезными свойствами этот материал обязан необычной структуре, которая, в свою очередь, определяется условиями его синтеза.

Основной принцип получения сверхсшитого полистирола (от англ. Hypercrosslinked Polystyrene – HP) заключается в сшивании полистирольных цепей в растворе или в набухом состоянии многими жесткими мостиками-распорками. Образующиеся полимеры характеризуются развитой пористостью и способностью набухать не только в термодинамически хороших растворителях, таких как толуол, ДХЭ, ТГФ и т.д., но также и во всех осадителях линейного полистирола, даже в воде. В настоящее время существуют три основных подхода к реализации упомянутого принципа синтеза HP – все они основаны на первоначальном введении хлорметильных групп в сополимер стирола с дивинилбензолом. Эти группы

затем алкилируют фенольные кольца других полистирольных цепей, связывая их метиленовой группой, формируя тем самым жесткий удлиненный сшивающий мостик дифенилметанового типа:



Однако введение групп CH₂Cl и последующее сшивание полистирольных цепей часто осуществляют отдельно.

Первый и самый очевидный способ введения групп CH₂Cl заключается в прямой обработке со-

полимера стирола с дивинилбензолом монохлордиметиловым эфиром (МХДЭ) в присутствии такого катализатора, как $ZnCl_2$ [1]. Позже Агентство по охране окружающей среды в США и вслед за ним Европейский Союз стали рассматривать МХДЭ в качестве очень опасного канцерогенного вещества, наложив запрет на его промышленное производство и применение. Поэтому в настоящее время в промышленности хлорметилирование сополимеров стирола с ДВБ проводят, используя образование *in situ* МХДЭ. Смеси метилала, хлорсульфоновой кислоты и сульфурилхлорида [2] или метилала и тионилхлорида [3] являются примерами такого подхода. Обычно после введения групп CH_2Cl хлорметилированный сополимер отделяют, промывают, сушат и только затем, набухший в ДХЭ сополимер, подвергают “самосшиванию” по реакции Фриделя–Крафтса. Несомненно, двухстадийный процесс всегда менее выгоден, чем одностадийный.

Была предпринята попытка отказаться от негативных последствий использования МХДЭ. Вполне очевидными явились усилия заменить сополимер стирола с ДВБ его сополимером с винилбензилхлоридом [4]. Последующее “самосшивание” этого сополимера приводит к образованию сверхсшитого полимера [5]. Однако заметный гидролиз групп CH_2Cl , неконтролируемо протекающий в водной среде в ходе суспензионной сополимеризации мономеров, понижает привлекательность такого метода. Стоит отметить, что винилбензилхлорид является сильным лакриматором и данный метод подходит только для лабораторной работы.

Сшивание предварительно хлорметилированного сополимера по реакции Фриделя–Крафтса приводит к получению сверхсшитых материалов. Их степень сшивки зависит только от содержания хлорметильных групп и потому на этой стадии ее нельзя изменить. Тем не менее существуют области применения, для которых нужны полимеры с различной пористостью и набуханием, а следовательно, с различным числом мостиков. Сшивание набухших полистирольных цепей желаемым количеством МХДЭ как раз открывает возможность контролировать эти свойства. Данный подход детально описан в публикациях [6–9].

Когда МХДЭ реагирует с полистиролом, реакции хлорметилирования и сшивания полистирольных цепей протекают почти одновременно, причем обе катализируются кислотами Льюиса. В этом процессе выделяются два побочных продукта: один моль МХДЭ продуцирует один моль газообразного хлористого водорода и один моль метанола. Последний реагирует с кислотами Льюиса, в частности с тетрахлоридом олова, ухудшая тем самым его каталитическую активность [10, 11]. В связи с чем, сшивая полистирольные

цепи МХДЭ, мы были вынуждены использовать большое количество катализатора: эквимольное количество $SnCl_4$ [6] или 0.3 моля активного $FeCl_3$ на моль эфира [12].

Настоящая работа посвящена модификации метода синтеза сверхсшитого полистирола с использованием МХДЭ, которая могла бы способствовать уменьшению количества катализатора, сохранив при этом высокую пористость сверхсшитого полистирола, их способность набухать в любых жидких средах и великолепные адсорбционные свойства по отношению к органическим веществам, растворенным в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали стирол (99%), перекись бензоила (75%) и оксалилхлорид производства “Across Organics” (США), дивинилбензол (65%) компании “Merck” (Германия), поливиниловый спирт (Gashinol GM-14) фирмы “Nippon Synthetic” (Япония), метанол (HPLC-grade) компании “J. T. Baker” (Польша) и толуол (“Contact Reactiv”, Россия), а также этилендихлорид и $K_2Cr_2O_7$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ – все квалификации х.ч. производства “Реахим” (Россия).

Синтез

Синтез гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ проводили в соответствии с работой [13].

Синтез монохлордиметилового эфира описан в работе [14].

Синтез сверхсшитых полистирольных сеток осуществляли следующим образом. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 9 г гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ с диаметром гранул 0.3–0.8 мм, 35 мл ДХЭ, требуемое количество МХДЭ и 0.5 моля оксалилхлорида (если необходимо) на моль эфира. Смесь выдерживали ночь при комнатной температуре, после чего при перемешивании добавляли требуемое количество выбранного катализатора (когда использовали большое количество катализатора, смесь охлаждали до 5–7°C). Перемешивание продолжали 12 ч при температуре 80°C. После завершения реакции гранулы отфильтровывали, промывали ацетоном, смесью ацетона с разбавленной соляной кислотой, разбавленной соляной кислотой и избытком дистиллированной воды. Небольшую порцию смоченных водой гранул отбирали для измерения поглощения воды. Оставшийся полимер сушили при 100°C.

Измерения

Поглощение растворителей [13] – толуола и метанола – находили по массе полимерного образца до (W_{dr}) и после (W_{sw}) погружения его в жидкость на 12 ч. Избыток растворителя из набухших гранул удаляли центрифугированием (в плотно закрытой специальной пробирке с пористым дном) при 3000 об/мин в течение 15 мин. Поглощение растворителя рассчитывали как его количество, абсорбированное одним граммом сухого полимера (мл/г):

$$\Delta W = \frac{W_{sw} - W_{dr}}{W_{dr} d_{solv}}, \quad (1)$$

где d_{solv} – плотность растворителя.

Набухание в растворителе определяли в мерном цилиндре емкостью 10 ± 0.1 мл и диаметром 11 мм как отношение объема слоя полимера, набухшего в избытке растворителя, к объему слоя сухого полимера:

$$Q = V_{sw}/V_{dr} \quad (2)$$

Кажущуюся плотность d_{app} измеряли в цилиндре емкостью 10 ± 0.1 мл и диаметром 11 мм как объем V_x одного грамма образца с размером гранул 0.3–0.8 мм (г/мл):

$$d_{app} = \frac{1}{k V_x} \quad (3)$$

($k = 0.62$ – коэффициент объемной упаковки гранул).

Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность S_{app} определяли методом тепловой десорбции аргона и рассчитывали по теории БЭТ. Объем пор V_0 (см³/г) рассчитывали по хорошо известной формуле:

$$V_0 = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_{true}} \quad (4)$$

Здесь d_{true} – истинная плотность полистирола 1.04 г/мл.

Адсорбционные эксперименты проводили, встряхивая 0.125 г гранул полимера (смоченных 0.3 мл метанола) с 10 мл 0.05 г/л тестируемого аналита в течение 3 ч при 24–26°C, и рассчитывали по формуле

$$(C/C_0) \times 100\%, \quad (5)$$

где C_0 и C – начальная и конечная концентрация аналита.

Газохроматографические эксперименты выполняли на приборе “Sigma 2000”, используя капиллярную колонку “HP-FFAP” 50 м × 0.2 мм × 0.33 мкм, соединенную с пламенно-ионизационным детектором. Колонку нагревали до 100°C и выдерживали при этой температуре 1 мин, затем температуру поднимали до 150°C со скоро-

стью 0.5 град/мин и выдерживали 5 мин. Скорость газа-носителя He 20 мл/мин. Концентрацию остаточного МХДЭ в ДХЭ вычисляли, сравнивая площадь пиков до и после завершения реакции. Чистоту синтезированного МХДЭ контролировали таким же способом, вводя пробу 1 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе была поставлена задача создания более эффективного метода синтеза НР. Это подразумевает уменьшение расхода катализатора FeCl₃ и тем самым предотвращение какой-либо частичной дегградации гелевого сополимера стирола с ДВБ. При этом важно гарантировать высокую пористость конечного сверхсшитого полистирола, его способность набухать в любых средах и высокую адсорбционную активность по отношению к органическим веществам, растворенным в воде.

Чтобы достичь желаемой цели, прежде всего необходимо выявить влияние плотности сшивки и количества катализатора на свойства НР. Надо помнить, что степень сшивки определяется здесь как число метиленовых групп (выражаемое в процентах), связывающих данное фенильное кольцо с его соседними фенилами. Следовательно, когда сополимер сшивается 0.5, 0.75, 1.0 и 1.5 молями МХДЭ на осново-моль полистирола, каждое фенильное кольцо соединяется с другими кольцами 1, 1.5, 2 и 3 метиленовыми мостиками и степень сшивки составляет 100, 150, 200 и 300% соответственно.

В качестве сшивающего агента был использован синтезированный в лаборатории хроматографически чистый монохлордиметиловый эфир (согласно работе [15], МХДЭ, хотя и является токсичным, раздражающим дыхательные пути реагентом, не проявляет канцерогенных свойств). Как известно, эфир вступает в реакцию Фриделя–Крафтса с цепями полистирола, образуя между ними мостики дифенилметанового типа.

В табл. 1 приведены свойства НР, зависящие как от степени сшивки, так и от количества использованного SnCl₄. (В последних экспериментах использовали 1 моль эфира на осново-моль полистирола.) Видно, что поглощение растворителей немного увеличивается с увеличением степени сшивки НР, независимо от использованного количества SnCl₄. Например, набухание в толуоле полимеров, полученных в присутствии 1.0 моля SnCl₄, меняется от 1.68 мл/г для НР-100 до 1.90 мл/г для НР-300. Та же самая тенденция характерна для поглощения метанола и воды. Однако стоит только уменьшить долю SnCl₄ до 0.1 моля, как набухание всех образцов в толуоле, метаноле и воде значительно уменьшается, хотя

Таблица 1. Влияние плотности сшивки и количества SnCl_4 на свойства сеток НР на основе гелевого сополимера стирола (сшиватель – МХДЭ)

Степень сшивки, %	Катализатор SnCl_4 , моль/моль МХДЭ	Остаточный СI в конечном полимере, %	S_{app} , м ² /г	ΔW (г/мл) для			Q в среде		d_{app} , г/мл	V_0 , см ³ /г	Остаточный сшивающий агент в ДХЭ, %
				толуола	метанола	воды	толуола	метанола			
100	1.0	1.25	1180	1.68	1.56	0.75	2.28	2.06	0.83	0.24	–
100	0.1	2.65	0	0.70	0.50	0.19	2.24	1.92	0.99	0.05	–
150	1.0	0.56	1400	1.75	1.76	0.89	2.28	2.16	0.70	0.47	0.80
150	0.1	2.37	0	0.68	0.74	0.47	2.23	1.85	0.93	0.06	2.01
200	1.0	1.09	1650	1.92	1.82	1.0	2.48	2.10	0.68	0.51	–
200	0.1	2.93	<20	0.69	0.83	0.59	2.20	2.0	0.91	0.13	–
300	1.0	1.21	1300	1.90	1.69	0.92	2.0	1.90	–	–	2.01
300	0.1	2.93	<15	0.82	0.78	0.39	–	1.88	–	–	1.60

все же остается существенным даже в воде (0.19 мл/г для НР-100).

Весьма удивительным является тот факт, что ни число мостиков, ни количество катализатора не влияют на объем гранул Q , погруженных в толуол или метанол. Тогда как массовое поглощение этих растворителей ΔW всеми исследованными сетками уменьшается в последовательности толуол > метанол > вода. В публикации [13] уже обсуждались факторы, определяющие точность измерений ΔW и Q . Экспериментальные методы, описанные в ней и использованные также в настоящей работе, приводят к заниженной оценке поглощения растворителей и завышенной оценке объемного набухания. Большая экспериментальная ошибка в измерении величины Q , вызванная различной плотностью объемной упаковки гранул в разных жидких средах, по-видимому, ответственна за кажущееся равенство объемного набухания всех образцов.

Сверхсшитая полистирольная сетка со степенью сшивки 100% имеет кажущуюся внутреннюю удельную поверхность (S_{app}) 1180 м²/г, которая возрастает до 1400, а затем до 1650 м²/г с увеличением числа мостиков до 150 и 200% соответственно. Она снова уменьшается до 1300 м²/г, когда степень сшивки достигает 300%.

Ситуация с S_{app} изменилась кардинально, как только количество катализатора было снижено до 0.1 моль/моль эфира. Теперь метод тепловой десорбции аргона не показал никаких признаков адсорбции газа на НР-100 и НР-150. Только когда степень сшивки достигла 200 и 300%, появились первые едва ощутимые признаки S_{app} (табл. 1). С одной стороны, эти результаты могли бы свидетельствовать об образовании непористых матери-

алов, а с другой – измеренная кажущаяся плотность образцов заметно меньше истинной плотности исходного гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ (1.04 г/см³). Это означает существование свободного объема внутри гранул (до $W_0 = 0.1$ см³/г). К тому же, способность сетки заметно набухать в метаноле и воде, даже если площадь поверхности исчезающе мала, свидетельствует о формировании структуры истинно сверхсшитого полистирола даже при использовании всего 0.1 моля тетраоксида олова. По всей вероятности, когда реакция сшивания протекает медленно, полимерные цепи успевают изменить свою конформацию вслед за введением мостиков и достигнуть более плотной упаковки цепей. Этот процесс должен сопровождаться уменьшением набухания сшиваемых гранул в самом начале реакции с МХДЭ. Таким образом, поры становятся очень узкими и недоступными для атомов аргона. Мы впервые наблюдали столь удивительные результаты для сеток, содержащих 200 или 300% длинных жестких мостиков. Из табл. 1 видно, что потери летучего МХДЭ в ходе синтеза незначительны.

Наконец, еще одно наблюдение, заслуживающее внимания. После завершения реакции среда синтеза (образовавшийся раствор в ДХЭ) представляет собой коричневую жидкость, из которой со временем выпадает гелеобразный продукт (хотя по данным газохроматографического анализа, жидкость не содержит следов каких-либо органических соединений, которые могли бы образовать осадок). Такое же окрашивание реакционной жидкости остается даже в том случае, когда возможная фракция растворимого линейного полистирола была предварительно удалена экстракцией гранул исходного сополимера дихлорэтаном.

Таблица 2. Влияние добавок оксалилхлорида на пористость и набухание НР-200

Образец	(COCl) ₂ , моль	Количество катализатора, моль	Cl, %	S _{app} , м ² /г	ΔW (мл/г) для		
					толуола	метанола	воды
Катализатор SnCl ₄							
НР-200	0	0.10	1.23	20	0.60	0.70	0.19
ОХ-1	0.5	0.10	2.80	1450	1.53	1.25	0.99
ОХ-2	0.5	0.075	6.40	1650	1.50	1.06	1.02
ОХ-3	0.5	0.02	—	7	—	—	0.24
ОХ-4	0.5	0	—	0	—	—	0.14
Катализатор FeCl ₃							
НР	0	0.30	1.89	1000	2.588	1.92	1.0
ОХ-5	0.5	0.10	3.80	1777	1.52	1.52	1.44
ОХ-6	0.5	0.075	2.83	1700	1.49	1.49	1.41
ОХ-7	0.5	0.01	1.79	900	1.0	1.06	0.60
Катализатор TiCl ₄							
НР	0	1.0	7.25	1370	2.15	—	1.22
НР-200	0	0.1	2.89	0	0.91	—	0.22
ОХ-8	0.5	0.1	—	0	—	—	—
Катализатор AlCl ₃							
НР-200	0	0.02	Деструкция ПС и МХДЭ				
ОХ-8	0.5	0.01	Деструкция ПС и МХДЭ				

Вероятно, SnCl₄ вызывает частичную деструкцию полистирольных цепей, которая еще заметнее выражена в присутствии FeCl₃.

Данные табл. 1 ясно показывают, что простое уменьшение количества SnCl₄ не позволяет достичь сформулированной выше цели оптимизации обычного процесса “сверхсшивки”. Поэтому было решено рассмотреть эту проблему с иной точки зрения. Так, в своей работе М. Berliner с соавторами [16] предложили получать МХДЭ взаимодействием метилала с ацетилхлоридом (или некоторыми другими хлорангидридами). Несомненно, в этой реакции ацетилхлорид может не только служить донором атомов хлора, но и предотвращать выделение свободного метанола. Принимая во внимание тот факт, что сшивание полистирола МХДЭ освобождает моль метанола и что последний дезактивирует катализаторы Фриделя–Крафтса, было решено добавлять хлорангидрид в реакционную смесь в процессе “сверхсшивки”. Возможно, эта добавка удалила бы выделяющийся метанол, понизив таким образом дезактивацию и расход катализатора.

В качестве подходящей добавки был выбран оксалилхлорид (ОХ) – (COCl)₂. Реагируя с метанолом, он как побочный продукт образует диметилосалат (COOCH₃)₂. Температура кипения последнего значительно выше температуры ки-

пения ДХЭ – 166 и 83°C соответственно. Это позволило бы легко поддерживать требуемую температуру синтеза 80°C.

Как только 0.1 моля SnCl₄ были добавлены в реакционную смесь, содержащую набухший сополимер, 1.0 моля МХДЭ и 0.5 моля оксалилхлорида (COCl)₂ на моль полистирола, реакция началась сразу же при комнатной температуре и протекала энергично, исходное значение S_{app} возросло до 1650 м²/г, набухаемость в толуоле и метаноле также увеличилась (табл. 2).

Незначительное уменьшение доли SnCl₄ до 0.075 моля не меняет заметно пористость и набухание НР-200, все параметры остаются того же порядка (табл. 2). Однако реакция все-таки замедляется при снижении количества SnCl₄ до 0.02 моля. S_{app} падает до 7 м²/г, но поглощение воды достигает довольно хорошей величины 0.24 мл/г и продукт вполне можно рассматривать как сверхсшитый материал (см. табл. 1).

Среди всех катализаторов Фриделя–Крафтса FeCl₃ представляется наиболее перспективным, прежде всего, он намного дешевле и более активен. Обычно, реакция МХДЭ с сополимером стирола с ДВБ в присутствии 0.3 моля FeCl₃ протекает гладко. Хлористый водород начинает выделяться при температуре 56–58°C. Сверхсшитый полимер имеет внутреннюю удельную поверх-

Таблица 3. Адсорбция органических веществ из водного (0.05 г/л) раствора на сверхсшитых полимерах, полученных в настоящей работе

Образец	Количество катализатора, моль	Водопоглощение, мл/г	Адсорбция (%) от исходного количества адсорбата					
			ДХФОУК		ДГБ	фенол	Конго Красный	Прямой Бордо
			125 мг	60 мг	125 мг	125 мг	125 мг	80 мг
Катализатор SnCl ₄								
НР-200	1.0	1.0	93.2	60.3	94.0	94.0	51.3	43.0
НР-200	0.1	0.64	92.9	31.0	94.0	89.3	1.2	2.0
ОХ-1	0.1	1.0	94.4	94.8	94.4	94.5	55.3	40.6
ОХ-2	0.075	1.02	90.2	91.6	99.9	94.4	38.0	34.9
Катализатор FeCl ₃								
ОХ-5	0.1	1.44	92.9	91.3	99.9	94.1	49.2	30.6
ОХ-4	0.05	1.38	86.4	82.6	73.3	90.2	44.4	49.6

Примечание. ДХФОУК – (1,4-дихлорфенокси)уксусная кислота, ДГБ – 2,3-дигидроксibenзойная кислота; 125, 80, 60 мг – масса сухого сорбента в сорбционном эксперименте.

ность 1000 м²/г и довольно высокое поглощение растворителей (табл. 2). Если реакционная смесь содержит 0.5 моля (СОСl)₂, процесс начинается сразу при добавлении уже 0.1–0.075 моля FeCl₃ и протекает даже более энергично. Хлористый водород выделяется бурно в течение более короткого времени. В результате более быстрой реакции S_{app} возрастает до 1700–1800 м²/г, а поглощение толуола, метанола и воды достигает равных величин 1.5, 1.5 и 1.4 мл/г соответственно (табл. 2).

TiCl₄ выступает более слабым катализатором реакции Фриделя–Крафтса, хотя один моль этого катализатора на моль МХДЭ (без оксалилхлорида) обеспечивает образование типичного НР-200. Полимер, полученный в присутствии 0.1 моля TiCl₄, по-видимому, является сверхсшитым, так как он поглощает разумное количество воды 0.22 мл/г, тогда как его внутренняя поверхность ничтожна (ситуация схожа с описанной в табл. 1). Примечательно, что TiCl₄ не вызывает деградацию полистирольных цепей, маточная ДХЭ жидкость остается бесцветной и прозрачной как в течение, так и после синтеза.

Известно, что AlCl₃ является самым активным катализатором реакции Фриделя–Крафтса, но оказывается непригодным для получения сверхсшитого полистирола. Дело в том, что он не только вызывает активную деструкцию слабосшитых сополимеров стирола с ДВБ [17], но также способствует разложению самого монохлордиметилового эфира. Действительно, когда AlCl₃ растворяется в МХДЭ при мольном соотношении 0.02 : 1.0, уже при комнатной температуре начинает выпадать белый порошок (вероятно, параформальдегид).

Надо отметить, что реакция сополимера стирола и ДВБ с МХДЭ в присутствии оксалилхлорида и в отсутствие какого-либо катализатора протекает, хотя и в чрезвычайно слабой степени. Хлористый водород выделяется слабо, образующийся полимер поглощает только 0.14 мл/г воды.

Данные табл. 3 демонстрируют адсорбционную способность некоторых синтезированных сверхсшитых полистиролов. Как видно, все протестированные полимеры (включая образец ОХ-1, имеющий $S_{app} = 0$ в сухом состоянии и вполне хорошее водопоглощение) великолепно адсорбируют из водных растворов малые органические молекулы: фенол, гербицид (1,4-дихлорфенокси)уксусная кислота, маркер сепсиса 2,3-дигидроксibenзойная кислота. Следовательно, образец ОХ-1 тоже относится к числу сверхсшитых полистирольных сорбентов. Однако в противоположность другим продуктам, более плотная структура образца ОХ-1 недоступна большим молекулам синтетических красителей, таких как Конго Красный и Прямой Бордо (мол. масса 697 и 880 соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее важным результатом проведенного исследования можно считать тот факт, что идея устранения метанола в момент его образования в процессе сшивания полистирола МХДЭ оказалась очень продуктивной. Добавляя в реакционную смесь оксалилхлорид в качестве “истребителя” метанола, удалось снизить требуемое количество катализатора: SnCl₄ в 13 раз, а FeCl₃ в 30 раз, т.е. до 0.01 моля SnCl₄, по сравнению с ранее ре-

комендованным количеством 0.3 моль/основомоль полистирола [10].

Без добавок оксалилхлорида, недостаточное количество обычных катализаторов (SnCl_4 или FeCl_3) существенно уменьшает скорость реакции сшивания. Вероятно, это влечет некоторое сжатие исходных стирол–ДВБ гранул и способствует образованию более плотной и жесткой сверхсшитой сетки, что приводит к уменьшению конверсии групп CH_2Cl , а также пористости и внутренней удельной поверхности сухих продуктов. Последняя может даже оказаться недоступной для атомов аргона. Тем не менее, будучи смоченными метанолом, а потом и водой, эти сорбенты имеют приемлемое водопоглощение и могут служить материалами, избирательно адсорбирующими малые органические молекулы (так называемые материалы ограниченного доступа). Как истинные сверхсшитые сетки они набухают в толуоле и метаноле.

Нужно также отметить, что быстрая реакция “сверхсшивки” МХДЭ в присутствии оксалилхлорида при малом количестве катализатора препятствует деструкции полистирольных цепей, в этом случае маточный ДХЭ-раствор остается бесцветным и прозрачным. (Такой же результат был получен при использовании слабого катализатора TiCl_4 .)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burney C.M. Pat. 2591573 USA. 1952.
2. Corte H., Netz O., Heller H. Pat. 3425990A USA. 1969.
3. Galeazzi L. Pat. 1037642 CA. 1973.
4. Reed S.F., Pinschmidt R.K., jr. Pat. 4191813A USA. 1969.
5. Fontanals N., Manesiotis P., Sherrington D.C., Peter A.G., Cormack P.A.G. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 1298.
6. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Comprehensive Analytical Chemistry. New York: Elsevier, 2011. V. 56.
7. Huang J., Turner R. // Polym. Rev. 2018. V. 58. № 1. P. 1.
8. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Павлова Л.А., Даванков В.А. // ЛабПро. 2020. Т. 11. № 1. С. 86.
9. Tsyurupa M.P., Pastukhov A.V., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Ilyin M.M., Davidovich Yu.A., Davankov V.A. // Polystyrene. Synthesis, Characteristics and Application / Ed. by C. Lynwood. New York: Nova Sci. Publ., 2014. P. 143.
10. Grassie N., Gilks J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 1531.
11. Grassie N., Gilks J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 1985.
12. Popov A.Yu., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 408.
13. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Popov A.Yu. // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 3. P. 1.
14. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Ильин М.М., Даванков В.А., Паренаго О.О., Покровский О.И., Усович О.И. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1802.
15. Кислород-содержащие органические соединения // Энциклопедический справочник. СПб.: Профессинал, 2007. С. 186. Ч. 1.
16. Berliner M., Belecki K., Paquette W.D. // Org. Syntheses. 2007. V. 84. P. 102.
17. Ando K., Ito T., Teshima H., Kusano H. // Ion Exchange for Industry / Ed. by M. Streat. Chichester: SCI, Ellis Horwood, 1988. P. 232.

УДК 541(64+515):542.952

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА И ИХ РЕАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ГИБРИДНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

© 2022 г. И. Д. Гришин*

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

*e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Представлен обзор последних достижений в области контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Рассмотрены способы проведения полимеризации в присутствии малого количества катализатора, а также следов кислорода воздуха. Особое внимание уделено процессам, протекающим под действием света и излучения ближнего УФ-диапазона. Проанализированы последние достижения метода полимеризации с переносом атома для модификации твердых поверхностей неорганических субстратов и органических полимеров путем прививки полимерных цепей. Наряду с этим продемонстрированы возможности метода для получения конъюгатов с белками и нуклеиновыми кислотами, представляющих интерес в качестве биосенсоров и агентов целевой доставки лекарственных препаратов.

DOI: 10.31857/S2308114722700030

ВВЕДЕНИЕ

Появление концепции контролируемой радикальной полимеризации в конце XX века вернуло интерес исследователей, казалось бы, к хорошо изученной области радикальной полимеризации. Несмотря на то что разработанные подходы к проведению контролируемого синтеза полимеров не смогли заменить методы классической радикальной полимеризации для производства крупнотоннажных продуктов, их появление способствовало зарождению новой области, связанной с получением полимеров с заданными свойствами и характеристиками. Полученные таким образом материалы нашли свое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности и уже успешно производятся крупными химическими концернами [1–3].

Основной идеей, лежащей в основе концепции контролируемой радикальной полимеризации, является замена необратимого квадратичного обрыва растущих полимерных цепей обратимым взаимодействием со специально вводимыми агентами. Обратимый характер данного взаимодействия подразумевает возможность реинициации полимеризации, что приводит к пофрагментарному росту цепей:

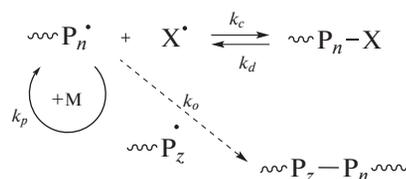


Схема 1.

На практике это дает два ценных преимущества методов контролируемой радикальной полимеризации перед классической радикальной полимеризацией. Во-первых, за счет того, что все цепи одновременно растут на протяжении всего процесса, образуются полимеры с узким ММР. Во-вторых, пожалуй, более важным достоинством метода представляется возможность получения различных макромолекулярных объектов сложной архитектуры, простейшим примером которых являются блок-сополимеры. В настоящее время известно три основных подхода к проведению контролируемой радикальной полимеризации: обратимое ингибирование, обратимая передача цепи и полимеризация с переносом атома. Каждый из перечисленных методов имеет свои сильные и слабые стороны, в конечном итоге определяющие области его возможного применения и спектр получаемых продуктов.

Концепция обратимого ингибирования стабильными радикалами (англ. Stable Free Radical Polymerization – SFRP) является исторически первым предложенным методом контролируемой радикальной полимеризации и, прежде всего, ассоциируется с использованием для управления процессом полимеризации стабильных нитроксильных радикалов [4–6]. Метод обратимой передачи цепи (ОПЦ; англ. Reversible Addition-Fragmentation – RAFT) основан на обмене между активными и “спящими” цепями посредством реакции вырожденной передачи цепи. Наиболее широко применяемыми ОПЦ-агентами считаются дитиокарбаматы и родственные им серосодержащие соединения [7–9]. Неоспоримыми достоинствами предложенного подхода являются высокая скорость процесса и узкие ММР продуктов.

Вместе с тем, отсутствие универсальных регуляторов для полимеризации широкого круга мономеров и наличие в конечном продукте атомов серы существенно ограничивают области его применения [10].

В основе третьего подхода лежит каталитический процесс переноса атома галогена между растущей полимерной цепью и комплексом переходного металла. В англоязычной литературе он известен как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) [10–13] по аналогии с соответствующей реакцией радикального присоединения алкилгалогенидов к алкенам, развитием которой он является. Классический механизм процесса ATRP, приведенный на схеме 2, появился благодаря независимым исследованиям К. Matyjaszewski, М. Sawamoto и V. Percec в середине 90-х годов XX века [14–16]:

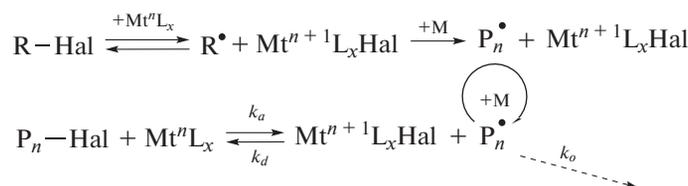


Схема 2.

Он подразумевал использование двухкомпонентной системы, состоящей из алкилгалогенида R–Hal и комплекса переходного металла $M^{n+}L_x$, который в ряде случаев получается *in situ* при взаимодействии соли металла с соответствующим хелатирующим агентом. Взаимодействие комплекса металла в низшей степени окисления с алкилгалогенидом приводит к генерации активных радикалов R^\bullet , инициирующих процесс полимеризации. Обратная реакция растущих радикалов $\sim P_n^\bullet$ с комплексом металла в высшей степени окисления $M^{n+1}L_xHal$ способствует переводу цепи в спящее состояние. Побочная реакция квадратичного обрыва, в той или иной мере характерная для всех процессов контролируемой радикальной полимеризации, приводит к постепенному накоплению в системе комплекса металла в высшей степени окисления. При этом возрастает скорость обратимого обрыва, а скорость реиницирования уменьшается, что в конечном итоге ведет к затуханию процесса даже при наличии в системе непрореагировавшего мономера и “спящих” цепей. Последующие исследования в области ATRP показали, что введение в систему восстанавливающих агентов, переводящих катализатор в низшую степень окисления, позволяет эффективно решить данную проблему: увеличить скорость процесса и снизить концентрацию используемого металлокомплексного катализатора до сотых долей процента, а также уменьшить чувствительность системы к кислороду воздуха [17].

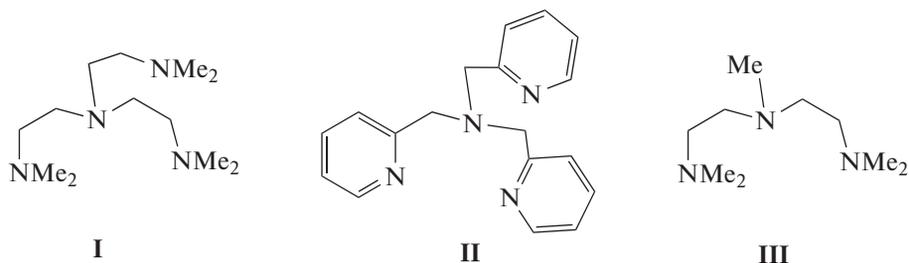
Новой вехой в развитии методологии контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома явилась разработка подходов, основанных на использовании фотохимической активации процесса полимеризации. Примечательно, что данный подход позволяет заменить традиционно используемые в ATRP металлокомплексы на органические фотокатализаторы. Указанное направление (известное в литературе под названием Metal-Free ATRP) активно развивается в последние годы [18]. Отказ от комплексов переходных металлов снижает затраты на очистку полимеров, а также открывает для них новые области применения, в том числе чувствительные к присутствию следового количества металлов, среди которых микроэлектроника и биомедицина [1].

Разработанные эффективные методики проведения полимеризации по механизму ATRP в последние годы активно используются в качестве синтетических инструментов для решения прикладных задач, например для модификации поверхностей различной природы, получения гибридных материалов на основе природных и синтетических полимеров, создания дисперсантов и агентов для доставки лекарственных препаратов, различных мембран [19] и т.д. В представленном обзоре обобщены последние достижения в области повышения эффективности методов ATRP, а также примеры их успешного применения для получения инновационных материалов с заданными характеристиками.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К УВЕЛИЧЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ATRP

Одним из факторов, который нужно учитывать при проведении процессов контролируемой радикальной полимеризации, является их чувствительность к кислороду воздуха, характерная для радикальных процессов. Если в классической радикальной полимеризации кислород, прежде всего, служит ингибитором, взаимодействующим с растущими радикалами, то в случае процессов ATRP он также выступает как окислитель по от-

ношению к комплексу металла в низшей степени окисления. С учетом того, что концентрация катализатора превышает концентрацию активных радикалов, вклад второй реакции оказывается более значимым. В последнее время было предложено несколько подходов, позволяющих не только избавиться от необходимости дегазации композиции перед проведением полимеризации, но и осуществлять процессы контролируемой радикальной полимеризации на воздухе [20]:



С учетом того, что основным негативным фактором воздействия кислорода воздуха считается окисление активной формы катализатора, то, возможно, использование избытка комплекса металла (например, одновалентной меди) позволит осуществлять процесс даже в присутствии кислорода. Показано, что в присутствии большого количества комплекса $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$ (Me_6TREN – *трис*-(2-диметиламиноэтил)амин, I) возможно осуществление полимеризации *N*-изопропилакриламида, а также получение блок-сополимеров на его основе [21]. Предполагается, что связывание кислорода обеспечивается за счет его реакции с комплексом Cu(I) , а также при взаимодействии с наночастицами нольвалентной меди, образующимися при диспропорционировании комплекса Cu(I) . Нужно отметить, что использование высоких значений концентрации медного катализатора является негативным фак-

тором, затрудняющим практическое применение предложенного подхода.

Введение в систему дополнительных восстанавливающих агентов, переводящих комплекс меди из окисленного состояния в восстановленное (англ. Activators Regenerated by Electron Transfer – ARGET ATRP) [17], позволяет проводить процесс полимеризации в присутствии чрезвычайно низких (на уровне 10–100 ppm) значений концентрации катализатора, а также снизить чувствительность процесса к кислороду воздуха. Полимеризация в присутствии 2-этилгексаноата олова как восстанавливающего агента дает возможность отказаться от предварительного дегазирования системы. Протекание полимеризации характеризуется небольшим индукционным периодом, во время которого комплекс Cu(I) , поглощая кислород, окисляется до Cu(II) , который, в свою очередь восстанавливается соединением Sn(II) [17]:

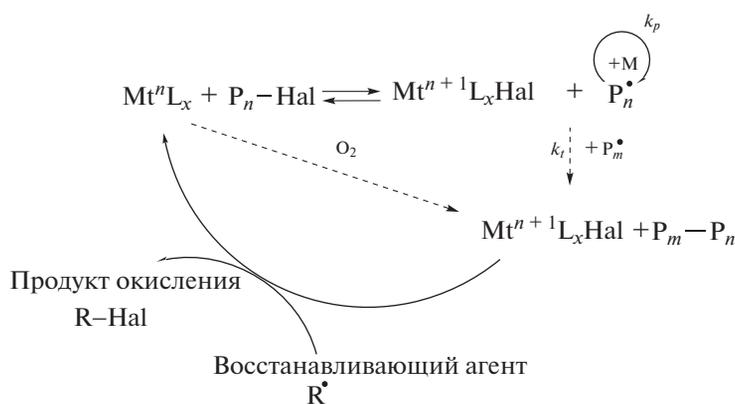


Схема 3.

Альтернативой введению органических восстановителей служит применение нольвалентных металлов. Наиболее известным из указанных подходов является метод SARA ATRP, основанный на использовании нольвалентной меди в качестве восстанавливающего агента [22]. Поглощение кислорода сопровождается окислением комплекса меди (I) до соответствующего соединения Cu(II), а металлическая медь осуществляет регенерацию катализатора до исходного комплекса Cu(I) [23, 24]. Недавно было показано, что в качестве агента, восстанавливающего катализатор, могут быть использованы и другие соединения, например индий-галлиевый сплав [25]. Так, при открытии реакционного сосуда на воздухе полимеризация останавливается, свидетельствуя о том, что скорость регенерации катализатора ниже, чем скорость диффузии кислорода.

Существенного прогресса в области полимеризации по механизму ATRP на воздухе удалось добиться при проведении процесса в присутствии ферментов [26]. Использование глюкооксидазы в сочетании с глюкозой и пируватом натрия позволило осуществить контролируемый синтез полимеров на основе олигоэтиленгликольметакрилата (ОЭГМА). Полученные образцы характеризовались узким ММР ($\bar{D} = 1.1-1.2$) и значениями среднечисловых молекулярных масс, хорошо совпадающих с теоретически рассчитанными. Согласно предложенному механизму “дышащей ATRP” (схема 4), кислород восстанавливается глюкозой до пероксида водорода, который разлагается пируват-анионом с образованием CO_2 . Указанная система оказалась эффективной и при получении биоконъюгатов на основе белков и ДНК путем прививки к ним цепей ОЭГМА в условиях фотоиницирования [27]:

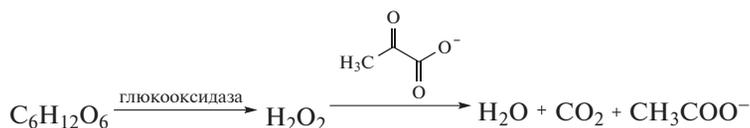


Схема 4.

Пероксид водорода, образующийся при ферментативном окислении глюкозы в рассматриваемом процессе, может быть использован для генерации радикалов по аналогии с процессами ICAR ATRP. Введение в систему еще одного фермента – пероксидазы хрена в сочетании с ацетил-ацетоном – позволяет генерировать углеродцентрированные радикалы, восстанавливающие Cu(II) до Cu(I) [28]. При этом кислород становится агентом, необходимым для успешного протекания процесса до глубоких конверсий.

Использование ферментов для полимеризации по механизму ATRP в присутствии кислорода воздуха является оригинальным решением, однако практическое применение предложенных систем лимитировано стоимостью чистых ферментов, растворимостью мономеров в воде, а также сложностью отделения полученных полимеров от биоорганических катализаторов. Вместе с тем, возможность проведения данного процесса в микроколичествах, в том числе при синтезе биоконъюгатов с молекулами ДНК, делает его интересным для комбинаторной химии и разработки биосенсоров [29]. Ограничения метода для получения гидрофобных полимеров могут быть устранены при проведении процесса в эмульсии и микроэмульсии. В частности, при использовании системы Cu/tris-[(2-пиридил)метил]амин (ТПМА, II) в сочетании с додецилсульфатом натрия в качестве

эмульгатора позволяет получать полимеры на основе бутилакрилата с высокими скоростью и выходом [30].

В более поздних работах показано, что альтернативой дорогостоящим и неудобным в плане практического применения ферментам является проведение процесса под действием ультрафиолетового излучения. Использование пирувата натрия в сочетании с облучением позволяет эффективно осуществлять полимеризацию по механизму ATRP на воздухе в отсутствие ферментов. Предложенная в работе схема процессов подразумевает поглощение кислорода за счет каскада реакций с участием комплекса меди (I) и пируват-аниона. При этом накапливающийся в системе комплекс меди (II) также восстанавливается пируват-анионом [31]. Данный метод позволяет проводить процесс полимеризации в открытом сосуде при контакте с атмосферой:

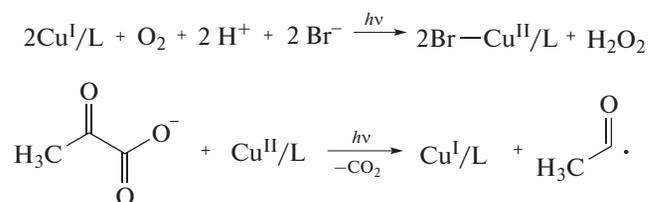


Схема 5.

Следует отметить, что описанная выше система, включающая пируват натрия, не является первой, основанной на использовании излучения для активации полимеризации в условиях ATRP. Ранее было показано, что процесс контролируемой радикальной полимеризации MMA может быть успешно осуществлен под действием излучения с длиной волны 350 нм в присутствии комплексов бромида меди с пентаметилдиэтилентриамином (ПМДЭТА, III) или ТПМА [32]. При этом восстановление катализатора осуществляется за счет присутствующего в избытке азотного лиганда, что позволяет проводить процесс даже при низких значениях концентрации металла. Похожие результаты были получены и при полимеризации бутилакрилата [33] или ОЭГМА [34] под действием комплекса меди (II) с ТПМА.

Дальнейшие исследования продемонстрировали, что для осуществления процессов контролируемой радикальной полимеризации в условиях фотооблучения вместо комплексов переходных металлов можно использовать органические соединения. Данное направление получило название “Metal-Free ATRP” [35]. Современное состояние исследований в указанной области подробно описано в обзорах [18, 36, 37]. В настоящее время существуют два подхода к реализации процесса, базирующиеся на использовании различных по своей природе фотокатализаторов, способных участвовать в окислительном или восстановительном циклах гашения:

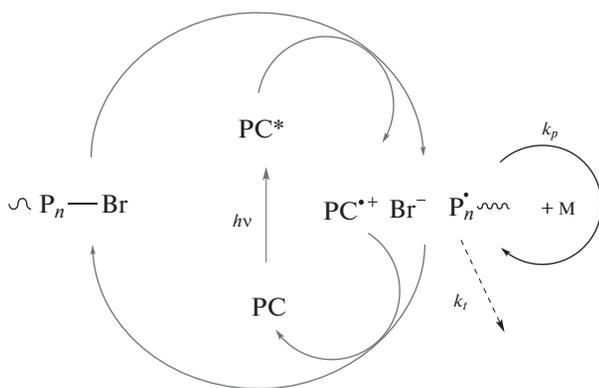
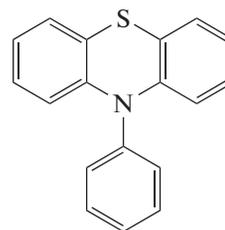


Схема 6.

В первом случае (Схема 6) переход фотокатализатора в возбужденное состояние приводит к его непосредственной реакции со “спящей” цепью или инициатором, способствуя образованию активных радикалов.

Катализаторами процессов данного типа выступают полициклические соединения, имеющие развитую систему сопряжения, способные эффективно поглощать излучение света видимого или ближнего УФ-диапазона. Необходимо, что-

бы время жизни возбужденного состояния было достаточно большим для того, чтобы реакция со “спящей” цепью произошла раньше, чем молекула вернется в основное состояние за счет люминесценции или внутренней конверсии. Одним из условий реализации данного принципа является пространственное разделение высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО, НСМО). При этом возбужденная форма катализатора должна обладать достаточно высокой восстановительной способностью, чтобы активировать “спящую” цепь:



IV

Один из первых катализаторов рассматриваемых процессов – 10-фенилфенотиазин (IV), способный катализировать процессы, протекающие под действием излучения ближнего УФ-диапазона [35]. В последующем спектральный диапазон используемого излучения, а также перечень катализаторов были существенно расширены, в том числе на производные феноксазина и феназина [38–43].

Второй механизм реализации процессов Metal-Free ATRP включает в себя восстановительный тип гашения (схема 7). Он основан на применении традиционных для процессов радикальной полимеризации фотоинициаторов типа бензофенона в сочетании с третичным амином, выполняющим роль восстановителя. После перехода фотокатализатора в возбужденное состояние происходит окисление амина до катион-радикала с образованием анион-радикала катализатора. Последний, в свою очередь, восстанавливает алкилгалогенид или “спящую” полимерную цепь, иницируя или реиницируя процесс полимеризации, а возникающий при этом галогенид-анион образует ионную пару с катион-радикалом амина. Взаимодействие ионной пары с радикалом приводит к обратимому обрыву цепи. Помимо бензофенона [44] в качестве катализаторов процессов этого типа были успешно применены производные тиоксанта и бензальдегида [44, 45], камфорхинон, флуоресцеин и красители на его основе (эозин Y, эритрозин) и ряд других [46–48].

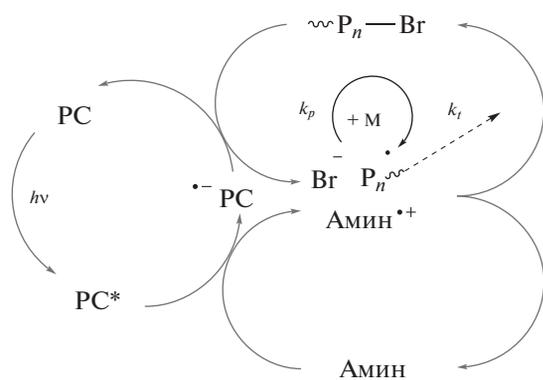


Схема 7.

Среди прочих способов, направленных на увеличение эффективности методов контролируемого синтеза полимеров в условия ATRP, следует отметить подходы, основанные на принципах тандемного катализа. В частности, использование ферроцена в качестве сокатализатора позволяет увеличить скорость полимеризации под действием рутениевых комплексов [49]. Аналогичные результаты были получены и в условиях катализа полимеризации соединениями железа [50]. Применение тандемного катализа позволило увеличить эффективность медьсодержащих катализаторов. Так, одновременное использование комплексов меди на основе ТПМА и Me₆TREN успешно продемонстрировано в полимеризации акрилонитрила [51], а применение водо- и органо-растворимых комплексов позволило осуществить полимеризацию бутилакрилата в микроэмульсии [52]. Наряду с этим, известны подходы, основанные на одновременном применении двух инициаторов с различной активностью [53], позволяющие управлять скоростью процесса и шириной ММР.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

Одними из наиболее важных и востребованных продуктов, получаемых методами контролируемой радикальной полимеризации, считаются полимеры с функциональными концевыми группами [54]. В зависимости от места расположения функциональной группы – в голове или на конце растущей полимерной цепи – различают α- и ω-функциональные полимеры. Вместе с ними известны и α,ω-функциональные полимеры, содержащие такие группы с обоих концов макромолекулы. Существуют два основных подхода к получению макромолекул с концевыми группами.

Первый заключается в использовании соответствующего инициатора, содержащего требуемую функциональную группу. Таким образом получают α-функционализированные макромолекулы. Достоинством данного метода является присутствие требуемой функциональной группы в структуре всех макромолекул, находящихся в образце. Для успешного проведения процесса данная функциональная группа должна быть устойчива в ходе полимеризации. Второй подход к синтезу функциональных полимеров основан на пост-модификации активных концевых групп (атомов галогена) полимеров, полученных в ходе процесса. Данный подход позволяет вводить в состав полимеров более чувствительные к участию в побочных процессах функциональные группы. Недостатком данного подхода может быть меньшая степень функционализации, обусловленная как наличием в образце “мертвых цепей”, не содержащих концевых атомов галогена и не способных к участию в данной реакции, так и неполным протеканием полимераналогичного превращения. Комбинация указанных подходов позволяет получать макромолекулы, содержащие различные функциональные группы в голове и на хвосте цепи.

Концевые группы полимеров можно использовать для связывания цепей с наночастицами для стабилизации. Введение в структуру полимера N-гетероциклических карбеновых лигандов позволяет обеспечить их связывание с наночастицами золота [55]. Нужно отметить, что введение карбенового лиганда возможно реализовать как за счет замены концевого атома брома, так и при использовании соответствующего инициатора с функциональной группой. В последнем случае наблюдается более высокая степень функционализации.

Одним из наиболее удобных синтетических подходов к получению полимеров с функциональными концевыми группами является замена концевых атомов галогена на азидные фрагменты и последующее сочетание с алкинами (схема 8). С учетом того, что и полимеризация по механизму ATRP, и процессы клик-химии катализируются соединениями меди, то, скорее всего, данные превращения можно последовательно провести в одном сосуде, это и было реализовано в работе [56]. Данным методом был получен полистирол, содержащий карбоксильные группы на обоих концах цепи:

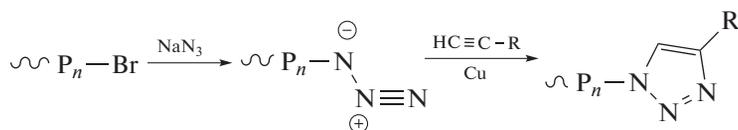


Схема 8.

Прививка к молекулам полистирола оксисилановых фрагментов позволила получить полимеры, способные выступать в качестве порообразующих агентов в структуре геля диоксида кремния [57]. Это привело к образованию гибридных органически-неорганических гелей, последующий пиролиз которых привел к пористым кремневым структурам с размером пор 10–30 нм. Использование бифункционального инициатора с последующей заменой атомов брома на азидные фрагменты позволяет получать сложные макромолекулярные структуры циклического строения [58], а также сверхразветвленные полимеры, содержащие циклические фрагменты, характеризующиеся ориги-

нальной топологией и необычными реологическими свойствами.

Наряду с азид-ацетиленовым присоединением, в качестве варианта клик-химии для получения функциональных макромолекул, может быть рассмотрено и тиол-алкеновое взаимодействие [59, 60] (схема 9). С использованием 21-функционального инициатора на основе циклодекстрина и классической системы CuBr–ПМДЭТА был получен полибутилакрилат. Замена концевых атомов брома на тиольные фрагменты с последующим сочетанием с политиофеновыми фрагментами позволила синтезировать на его основе звездообразные полимеры, имеющие перспективное применение в электронике и оптике:

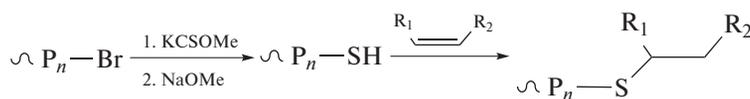


Схема 9.

С учетом того, что разные методы контролируемой радикальной полимеризации демонстрируют отличающуюся эффективность по отношению к различным мономерам, то в ряде случаев действенным оказывается переход от одной системы к другой (схема 10). В работе [61] полиметиметакрилат, полученный методом ATRP, превращен в соответствующий иницифер-

тер, к которому впоследствии был привит полистирол согласно механизму обратимого ингибирования. Известны примеры превращения полимеров с помощью метода ATRP в агенты ОПЦ, например, с целью последующего получения блок-сополимеров с винилацетатом [62]:

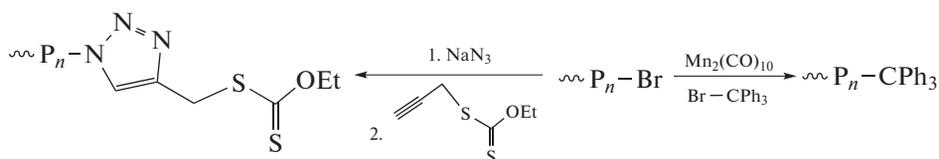


Схема 10.

Интересный подход к созданию триблок-сополимеров полистирола и полифеноксисилана, основанный на последовательной свободно-радикальной полимеризации и ATRP, был предложен в работе [63] (схема 11). Использование

азо-инициатора с атомами брома на концах цепи позволило получить бифункциональный макроинициатор для ATRP, способный к наращиванию полимерных цепей в обоих направлениях:

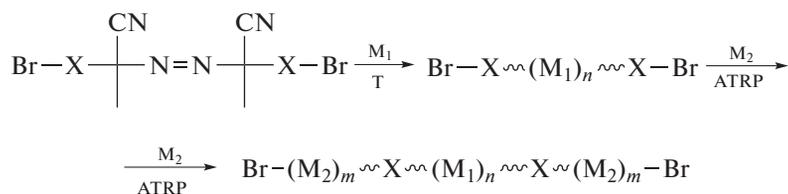


Схема 11.

КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Одним из важных практических применений процессов ATRP является модификация твердых поверхностей путем привития к ним полимерных щеток [64–66]. Указанный подход приводит к образованию на поверхности субстрата ковалентно-связанного модифицирующего полимерного покрытия, характеризующегося исключительной стойкостью по сравнению с покрытиями, наносимыми методами напыления или окрашивания и связанными с поверхностью за счет сил адгезионного взаимодействия. Для осуществления ковалентного связывания материала подложки с полимером может быть использован метод “прививки на...”, когда предварительно полученный методом ATRP полимер связывается с подложкой за счет реакционноспособной концевой группы в голове или на хвосте цепи. Альтернативным подходом является “прививка от...”. В данном случае

проводится модификация подложки путем прикрепления к ней галогенсодержащих групп, способных инициировать ATRP, и последующая полимеризация. Второе направление получило название поверхностно-иницированной ATRP. Достоинством данного направления является более высокая плотность образующихся на поверхности полимерных щеток [67].

Наиболее распространенным способом закрепления иницирующих фрагментов на поверхности стекла и материалов на основе диоксида кремния можно назвать гидролиз функциональных триалкоксисиланов или трихлорсиланов с последующей обработкой бромангидридом α-бромзамещенной кислоты (схема 12) [64]. Для модификации поверхностей металлов успешно применяются меркаптаны, образующие соответствующие сульфиды, а для создания активных центров на поверхности углеродных материалов в качестве якорных групп используются гидроксильные и аминогруппы:

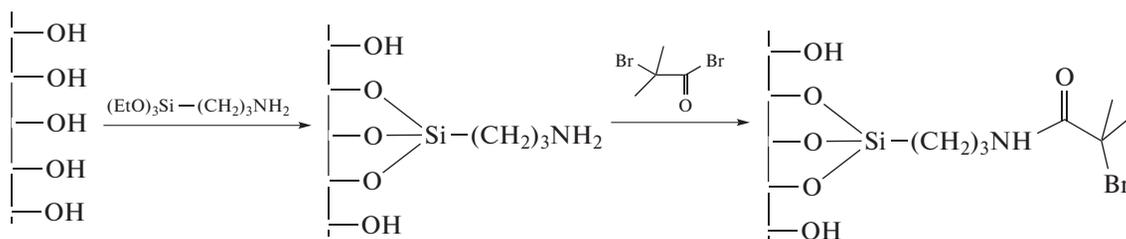


Схема 12.

Поверхностно-иницированная ATRP может быть успешно применена для получения полимерных оболочек наночастиц диоксида кремния в условияхARGET ATRP или фотокатализируемой ATRP [68, 69]. Показано, что плотность прививки и ширина ММР напрямую зависят от концентрации используемого медного катализатора, что позволяет управлять свойствами получаемых частиц. Модификацией наночастиц оксида кремния 4-винилпиридином были синтезированы самовосстанавливающиеся гидрогели с хорошими механическими характеристиками.

Одной из важных задач, успешно решаемых методом поверхностно-иницированной ATRP,

является модификация свойств поверхности силикатного стекла с целью изменения его гидрофильных свойств и создания самоочищающихся поверхностей [67]. Прививка к поверхности щеток трифторэтилметакрилата и бутилакрилата позволяет управлять гидрофильно/гидрофобными свойствами стекол. Процесс был реализован с использованием системы на основе нольвалентной меди и Me_6TREN в ДМСО. Показано, что метод “прививки от...” дает возможность получать более плотные пленки по сравнению с методом “прививка на...”. Использование нольвалентной меди в качестве активатора позволило провести прививку полярного 2-(метакрилокси)этилтри-

метиламмоний хлорида к модифицированной поверхности оксида кремния. Примечательно, что предложенная система может работать при нормальных условиях в контакте с воздухом [70].

Модификация поверхностей неорганических (стекло, кремний) или органических (поликарбонат, полиэтилентерефталат) материалов путем прививки к ним щеток на основе полимеров различной природы была успешно проведена и в присутствии системы CuCl_2 –ПМДЭТА–аскорбиновая кислота [71]. Авторами было показано, что толщина покрытия и предельный угол смачивания поверхностей водой могут в значительной степени варьироваться в зависимости от природы прививаемого мономера. Предложенный метод позволяет осуществлять процесс даже на воздухе и в присутствии воды, что сулит хорошие перспективы его практического применения.

Проблема удаления следов кислорода, окисляющего активную форму катализатора ATRP, является особо актуальной в случае поверхностного инициирования при покрытии поверхностей большой площади. Указанную проблему удалось решить путем проведения полимеризации в тонком слое мономера (< 1 мм), заключенного между модифицируемой поверхностью и металлической пластиной, выполняющей роль активатора [65, 72–74]. Находящийся в микрообъеме кислород восстанавливается за счет активатора аналогично выше рассмотренным процессам, а его дальнейшая диффузия из атмосферы, способная остановить процесс, в данном случае затруднена. Наиболее эффективным оказалось применение в качестве катализаторов комплексов меди с ТПМА. Указанным способом были получены щетки на основе стирола, (триметилсилокси)этилметакрилата, акриламида, *N*-изопропилакриламида, глицидилметакрилата, бутилакрилата и ряда других мономеров [72, 73]. Детальное исследование механизма указанного процесса выявило, что изменение расстояния между модифицируемой и активирующей пластинами, времени реакции, а также присутствие комплекса металла в высшей степени окисления оказывают влияние на степень контроля процесса, морфологию и свойства получаемой поверхности [75]. Изменение расстояния между подложкой и медной пластиной дает возможность градиентно изменять длину привитых цепей [76] и формировать на поверхности псевдотрехмерные структуры.

Установлено, что процесс поверхностно-иницированной ATRP гидрофобных мономеров может эффективно протекать и в водной фазе [74]. Концентрации растворенного в воде мономера оказываются достаточно для успешного роста полимерных щеток, причем именно благодаря малой концентрации мономера удается добиться высокой степени контроля над процессом и рав-

номерного роста привитых цепей. Контролируемый характер процесса подтверждается возможностью его многократного реинициирования. Использование систем на основе нольвалентной меди позволяет модифицировать поверхность диоксида кремния за счет прививки стирола, 4-винилпиридина, ММА, ТБМА, 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), 2-диметиламиноэтилметакрилата, *N*-изопропилакриламида, ОЭГМА и ряда других мономеров [77]. Характерно, что за счет последовательной прививки различных мономеров могут быть получены блок-сополимеры, придающие материалам требуемые поверхностные свойства.

Показано, что для удаления кислорода из полимеризационной системы можно использовать пластины из цинка или железа [78, 79]. Предполагается, что наночастицы металлов, выщелачивающиеся с поверхности, также могут выступать в качестве дополнительного активатора процесса полимеризации. Низкая токсичность соединений железа делает их привлекательными для использования в биомедицине, например, для модификации поверхностей живых тканей.

Альтернативой использованию нольвалентных металлов для активации и регенерации катализатора в поверхностно-иницированной ATRP является рассмотренное выше восстановление комплексов меди (II) за счет азотсодержащих лигандов под действием УФ-излучения. Восстановление комплекса меди (II) избытком лиганда (ТПМА или Me_6TREN) обуславливает образование комплексов Cu(I) , способных как инициировать полимеризацию, так и удалять растворенный кислород, мешающий протеканию реакции. Достоинством предложенного подхода выступает присущая всем фотохимическим процессам возможность создания полимерных щеток на поверхности строго заданных областей образца.

В работе [80] описана успешная модификация поверхности оксида графена за счет прививки к ней полимерных щеток метакриловых мономеров. Полученные наночастицы образуют в суспензиях лиотропные жидкие кристаллы, способные найти практическое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Модификация поверхностей металлов методом поверхностно-иницированной ATRP является еще одной важной областью его применения. Представлена возможность образования устойчивых защитных покрытий на поверхности алюминия путем прививки цепей глицидилметакрилата [81].

Использование поверхностного инициирования в сочетании с методами электрохимической регенерации катализатора позволяет проводить модификацию поверхностей электродов путем прививки к ним тонких пленок [82]. В работе [83] проведена модификация поверхности электрода

из золота путем прививки звеньев акриламида методом поверхностно-иницированной ATRP с использованием системы $\text{CuBr}_2/2,2'$ -бипиридил. Это дало возможность получить ион-селективный электрод для обнаружения ионов свинца. Перспективными направлениями применения методов поверхностно-иницированной ATRP являются создание мембран, а также широкого круга сенсоров для различных областей применения [84, 85].

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Важной с фундаментальной и прикладной точек зрения областью применения методов ATRP

считается получение гибридных макромолекулярных структур на основе биомолекул: белков, углеводов, ДНК и синтетических полимеров. Для их получения применяются те же методы “прививки от...” и “прививки на...”, рассмотренные выше [86].

Для создания активных галогенсодержащих иницирующих центров на поверхности белковых молекул чаще всего используют реакции свободных аминогрупп лизина [87–91] или SH-групп цистеина [92] с соответствующими реагентами (схема 13). Модифицированные таким образом белковые молекулы способны выступать в роли макроинициаторов процессов ATRP:

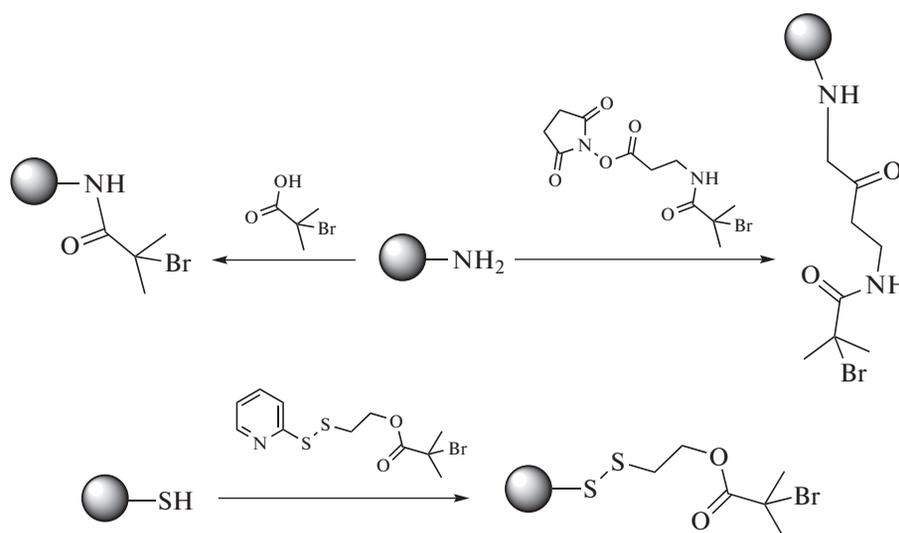


Схема 13.

Прививка цепей синтетических полимеров к ферментам позволяет увеличить их стабильность, а также каталитическую активность. Полученный методом AGET ATRP биоконъюгат инсулина с метакриловым мономером, содержащим остаток трегалозы, характеризуется более высокой термической и биохимической стабильностью по сравнению с инсулином, а также превосходит его по биологической активности [91]. Модификация интерферона звеньями ПЭГМА в присутствии системы на основе хлоридов меди позволила получить препарат, обладающий противоопухолевой активностью [93]. Примечательно, что синтезированный препарат является более эффективным по сравнению с конъюгатами, получаемыми модификацией интерферона за счет прививки макромолекул ПЭГ. Полученные методом ICAR ATRP конъюгаты на основе липазы и замещенного акриламида характеризуются более

высокой активностью по сравнению с немодифицированным ферментом [87].

Гибридные макромолекулы, построенные на основе белковых молекул и синтетических полимеров, выступают перспективными агентами целевой доставки лекарственных препаратов. Подобные мицеллярные образования, представляющие интерес для биомедицинских применений, были получены путем прививки ГЭМА к альбумину методом AGET ATRP [92] или в ходе модификации амелогенина за счет прививки *N*-изопропилакриламида [89] под действием $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$.

Биоконъюгаты, полученные на основе белка гидрофобина и акрилата ПЭГ методом ATRP в присутствии $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$ были успешно использованы для создания самоочищающихся покрытий на гидрофильной поверхности диоксида кремния [94].

Еще одной областью потенциального применения биоконъюгатов является гомогенный катализ. Сополимеры на основе сывороточного альбумина с *N*-винилимидазолом и ПЭГ, полученные методом ICAR ATRP, были использованы для создания палладиевых катализаторов реакции сочетания [90]. Получение аддуктов на основе альбумина и метакрилата ПЭГ было успешно проведено в условиях облучения светом с длиной волны 450 нм в присутствии глюкооксидазы и пирувата натрия в водной среде [26, 27]. Примечательно, что при этом сохраняется вторичная структура фермента, что свидетельствует о высокой степени толерантности предложенных систем по отношению к биомолекулам. Модификация глюкооксидазы ферроценил-содержащими мономерами на основе замещенного акриламида позволило получить электроактивные полимеры, представляющие интерес для создания фермен-

тативных биотопливных элементов, необходимых для работы биоэлектронных устройств [95].

Широкий спектр новых материалов с ценными свойствами получен путем модификации различных полисахаридов: хитозана, арагозы, крахмала, гликогена и других — за счет прививки к ним цепей синтетических полимеров [96]. Благодаря наличию множества гидроксильных групп полисахариды могут взаимодействовать с галогенангидридами α -галогензамещенных карбоновых кислот, давая соответствующие эфиры, выступающие в качестве реакционных центров (схема 14). Интерес к подобным конъюгатам, с одной стороны, обусловлен их биосовместимостью, а с другой — возможностью получения биоразлагаемых полимеров на основе возобновляемых источников [97]:

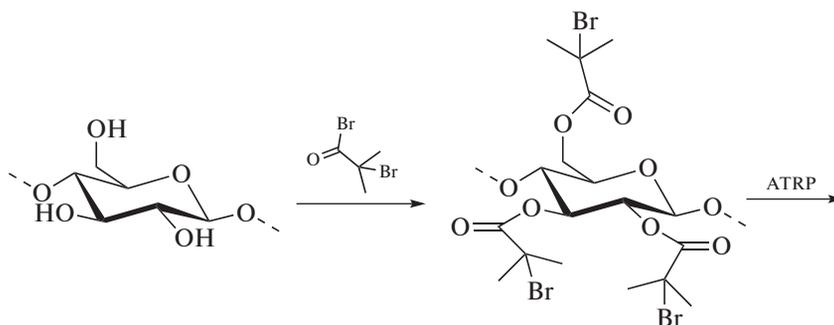


Схема 14.

Модификация целлюлозы и материалов на ее основе является одной из наиболее исследованных областей в данном направлении. Амфифильные макромолекулы, полученные путем прививки звеньев различных мономеров, представляют интерес для биомедицинских применений [98]. Прививка фторсодержащих гидрофобных мономеров к поверхности материалов на основе целлюлозы увеличивает их водоотталкивающие свойства [99].

Важным классом конъюгатов с полисахаридами выступают производные хитозана [96, 100]. Благодаря наличию в структурном звене данного биополимера двух реакционных центров: аминной и гидроксильной группы, возможно образование различных типов сополимеров. Методами радикальной полимеризации с переносом атома получены конъюгаты хитозана с ПЭГМА, *N*-изопропилакриламидом, метакриловой кислотой и другими мономерами [101–103]. Так, модификация хитозана звеньями синтетических полимеров позволяет увеличить его растворимость, а также со-

здать на его основе агенты для доставки лекарственных препаратов [100].

Известны успешные примеры применения метода ATRP для получения конъюгатов на основе молекул ДНК и синтетических полимеров. Они могут быть представлены с использованием классических методов ATRP, а также в условиях фотокатализа или электрохимической активации процесса [104–106]. В качестве еще одного примера применения методов ATRP в биомедицинских целях следует указать на использование полимерных векторов для доставки молекул ДНК и РНК в клетки [107]. С учетом токсичности комплексов металлов, используемых в классической ATRP, наибольший интерес в данной области вызывают методы органической ATRP.

Применение методов ATRP для получения различных сенсоров на биомолекулы: белки, нуклеиновые кислоты, антигены — детально рассмотрено в обзорах [108–110]. Необходимо отметить, что сенсоры, полученные методами контролируемой радикальной полимеризации, характеризуются низкой стоимостью, высокой эффективностью

и сравнительной простотой в использовании. В этом плане следует отметить оригинальную работу [111], посвященную разработке электрохимических сенсоров на гемоглобин, имеющую высокие перспективы практического применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что методы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома являются эффективными инструментами, активно применяемыми для получения новых материалов с заданными свойствами и характеристиками, в том числе гибридных структур на основе модифицированных синтетическими полимерами неорганических материалов или природных макромолекул. Примечательно, что некоторые решения, описанные в более ранних статьях, к настоящему времени уже реализованы в промышленных процессах производства адгезивов, дисперсантов, лакокрасочных материалов, защитных покрытий и других материалов, подробно рассмотренных в недавно вышедших обзорах [2, 3].

Анализ актуальной литературы по радикальной полимеризации с переносом атома позволяет выделить два основных направления развития данной области. Первое непосредственно связано с разработкой новых методов и подходов к реализации процесса полимеризации, в том числе основанных на введении катализаторов в малых концентрациях, его проведении под действием электромагнитного излучения, а также снижением чувствительности к кислороду воздуха. Данные исследования существенно повышают эффективность процесса и увеличивают перспективы его практического применения, однако реализуются на примере модельных мономеров, приводя к получению хорошо изученных полимеров, а зачастую требуют экзотических реагентов типа ферментов.

Вторая группа работ непосредственно связана с рутинным использованием ранее разработанных инструментов ATRP для создания новых макромолекулярных объектов с заданной структурой и свойствами. Большинство описанных в литературе подходов к получению инновационных продуктов и материалов, как правило, подразумевают использование классических систем для проведения ATRP, разработанных в начале 2000-х годов. Данные системы характеризуются простотой, доступностью и хорошей воспроизводимостью, хотя подразумевают использование высоких значений концентрации металлокомплексов, что осложняет их реальное промышленное применение.

Грамотное сочетание отмеченных подходов, заключающееся в применении современных ме-

тодов ATRP для функциональных материалов, представляется наиболее перспективным путем к широкому спектру функциональных полимерных материалов, способных найти реальное практическое применение.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код проекта 0729-2020-0039) в рамках базовой части государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyjaszewski K.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 23. P. 1706441.
2. *Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.G., Matyjaszewski K., Boyer C.* // *Progr. Polym. Sci.* 2020. V. 111. P. 101311.
3. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 2. P. 231.
4. *Lamontagne H.R., Lessard B.H.* // *ACS Appl. Polym. Mat.* 2020. V. 2. № 12. P. 5327.
5. *Edeleva M.V., Marque S., Bagryanskaya E.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 4. P. 328.
6. *Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
7. *Moad G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2019. V. 57. № 3. P. 216.
8. *Tian X.Y., Ding J.J., Zhang B., Qiu F., Zhuang X.D., Chen Y.* // *Polymers.* 2018. V. 10. № 3. P. 318.
9. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 2. P. 117.
10. *Truong N.P., Jones G.R., Bradford K.G.E., Konkolewicz D., Anastasaki A.* // *Nat. Rev. Chem.* 2021. V. 5. № 12. P. 859.
11. *Matyjaszewski K.* // *Macromolecules.* V. 45. № 10. P. 4015.
12. *Fung A.K.K., Coote M.L.* // *Polym. Int.* 2021. V. 70. № 7. P. 918.
13. *Dworakowska S., Lorandi F., Gorczynski A., Matyjaszewski K.* // *Adv. Sci.* 2022. <https://doi.org/10.1002/advs.202106076>
14. *Wang J.S., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 23. P. 7901.
15. *Kato M., Kamigato M., Sawamoto M.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 5. P. 1721.
16. *Percec V., Barboiu B.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 23. P. 7970.
17. *Jakubowski W., Min K., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 1. P. 39.
18. *Soly S., Mistry B., Murthy C.N.* // *Polym. Int.* 2022. V. 71. № 2. P. 159.
19. *Ran J., Wu L., Zhang Z., Xu T.* // *Progr. Polym. Sci.* 2014. V. 39. P. 124.
20. *Szczepaniak G., Fu L., Jafari H., Kapil K., Matyjaszewski K.* // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. № 7. P. 1779.
21. *Liarou E., Han Y., Sanchez A.M., Walker M., Hadjleton D.M.* // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 20. P. 5257.

22. Zhang Y., Wang Y., Peng C.H., Zhong M., Zhu W., Konkolewicz D., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 1. P. 78.
23. Matyjaszewski K., Coca S., Gaynor S.G., Wei M., Woodworth B.E. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5967.
24. Liarou E., Whitfield R., Anastasaki A., Engelis N.G., Jones G.R., Velonia K., Haddleton D.M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. № 29. P. 8998.
25. Wei Q., Sun M., Lorandi F., Yin R., Yan J., Liu T., Kowalewski T., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 4. P. 1631.
26. Enciso A.E., Fu L., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. № 4. P. 933.
27. Fu L., Wang Z., Lathwal S., Enciso A.E., Simakova A., Das S.R., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2018. V. 7. № 10. P. 1248.
28. Enciso A.E., Fu L., Lathwal S., Olszewski M., Wang Z., Das S.R., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. № 49. P. 16157.
29. Sun Y., Lathwal S., Wang Y., Fu L., Olszewski M., Fantin M., Enciso A.E., Szczepaniak G., Das S., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2019. V. 8. № 5. P. 603.
30. Wang Y., Fu L., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2018. V. 7. № 11. P. 1317.
31. Szczepaniak G., Lagodzinska M., Dadashi-Silab S., Gorchynski A., Matyjaszewski K. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 8809.
32. Mosnáček J., Ilčíková M. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 15. P. 5859.
33. Martinez M.R., Sobieski J., Lorandi F., Fantin M., Dadashi-Silab S., Xie G., Olszewski M., Pan X., Ribell T.G., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 1. P. 59.
34. Pan X., Malhotra N., Simakova A., Wang Z., Konkolewicz D., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 49. P. 15430.
35. Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., de Alaniz J.R., Fors B.P., Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 45. P. 16096.
36. Theriot J.C., Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *Science*. 2016. V. 352. P. 1082.
37. Goncalves S.D., Rodrigues P.R., Vieira R.P. // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. № 15. P. 2100221.
38. Zhang Y., Jiang D., Fang Z., Zhu N., Sun N., He W., Liu C., Zhao L., Guo K. // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. № 27. P. 9432.
39. Corbin D.A., Mc Carthy B.G., van de Lindt Z., Miyake G.M. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 10. P. 4726.
40. Corbin D.A., Puffer K.O., Chism K.A., Cole J.P., Theriot J.C., Mc Carthy B.G., Buss B.L., Lim C.-H., Lincoln S.R., Newell B.S., Miyake G.M. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 10. P. 4507.
41. Su X., Jessop P.G., Cunningham M.F. // *Macromolecules*. 2019. V. 52. № 17. P. 6725.
42. Mc Carthy B.G., Pearson R.M., Lim C.-H., Sartor S.M., Damrauer N.H., Miyake G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 15. P. 5088.
43. Li M., Wang S., Li F., Zhou L., Lei L. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 12. P. 2222.
44. Allushi A., Kutahya C., Aydogan C., Kreutzer J., Yilmaz G., Yagci Y. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 12. P. 1972.
45. Ma W., Zhang X., Ma Y., Chen D., Wang L., Zhao C., Yang W. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 23. P. 3574.
46. Liu X.D., Zhang L.F., Cheng Z.P., Zhu X.L. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 3. P. 689.
47. Kutahya C., Aykac F.S., Yilmaz G., Yagci Y. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 39. P. 6094.
48. Jia T., Huang S., Bohra H., Wang M. // *Dyes Pigm.* 2019. V. 165. P. 223.
49. Fujimura K., Ouchi M., Sawamoto M. // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. № 2. P. 321.
50. Fujimura K., Ouchi M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 13. P. 4294.
51. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. // *J. Polym. Res.* 2021. V. 28. № 12. P. 457.
52. Fantin M., Park S., Wang Y., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 23. P. 8838.
53. Parkatzidis K., Rolland M., Truong N.P., Anastasaki A. // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. № 39. P. 5583.
54. Zhou D., Zhu L.-W., Wu B.-H., Xu Z.K., Wan L.-S. // *Polym. Chem.* 2022. V. 13. № 3. P. 300.
55. Thanneeru S., Ayers K.M., Anuganti M., Zhang L., Kumar C.V., Ung G., He J. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 7. P. 2280.
56. De R., Jung M., Lee H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. № 22. P. 5582.
57. Wang C., Li L., Zheng S. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 107. P. 105840.
58. Liu C., Fei Y.-Y., Zhang H.-L., Pan C.-Y., Hong C.-Y. // *Macromolecules*. 2019. V. 52. № 1. P. 176.
59. Wang X., Zhao C., Li Y., Lin Z., Xu H. // *Macromol. Rapid Commun.* 2020. V. 41. № 5. P. 1900540.
60. Harvison M.A., Roth P.J., Davis T.P., Lowe A.B. // *Aust. J. Chem.* 2011. V. 64. № 8. P. 992.
61. Aydogan C., Ciftci M., Yagci Y. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. № 14. P. 1900109.
62. Altintas O., Speros J.C., Bates F.S., Hillmyer M.A. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. № 31. P. 4243.
63. Ding A., Lu G., Guo H., Huang X. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2017. V. 55. № 8. P. 1366.
64. Zoppe J.O., Ataman N.C., Mocny P., Wang J., Moraes J., Klok H.-A. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 3. P. 1105.
65. Slusarczyk K., Flejszar M., Chmielarz P. // *Polymer*. 2021. V. 233. P. 124212.
66. Najafabadi Z.R., Omaña A.A., Rivard E., Soares J.B.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2021. V. 222. № 22. P. 2100189.
67. Enayati M., Abbaspourrad A. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 48. P. 7457.
68. Wang Z., Yan J., Liu T., Wei Q., Li S., Olszewski M., Wu J., Sobieski J., Fantin M., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2019. V. 8. № 7. P. 859.
69. Ma A., Zhang J., Wang N., Bai L., Chen H., Wang W., Yang H., Yang L., Niu Y., Wei D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 51. P. 17417.
70. Uttley O.F., Brummitt L.A., Worrall S.D., Edmondson S. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 23. P. 3831.

71. *Sato T., Dunderdale G.J., Hozumi A.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 3. P. 1395.
72. *Yan W., Fantin M., Spencer N.D., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 7. P. 865.
73. *Zhang T., Benetti E.M., Jordan R.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 2. P. 145.
74. *Che Y., Zhang T., Du Y., Amin I., Marschelke C., Jordan R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 50. P. 16380.
75. *Fantin M., Ramakrishna S.N., Yan J., Yan W., Divandari M., Spencer N.D., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 17. P. 6825.
76. *Dehghani E.S., Du Y., Zhang T., Ramakrishna S.N., Spencer N.D., Jordan R., Benetti E.M.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 6. P. 2436.
77. *Zhang T., Du Y., Müller F., Amin I., Jordan R.* // Polym. Chem. 2015. V. 6. № 14. P. 2726.
78. *Albers R.F., Yan W., Romio M., Leite E.R., Spencer N.D., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 44. P. 7009.
79. *Layadi A., Kessel B., Yan W., Romio M., Spencer N.D., Zenobi-Wong M., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 6. P. 3158.
80. *Ohno K., Zhao C., Nishina Y.* // Langmuir. 2019. V. 35. № 33. P. 10900.
81. *Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Zaytsev S.D., Nikolitchev D.E., Navrotskii A.V., Novakov I.A.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2014. V. 63. № 7. P. 1610.
82. *Hosseiny S.S., van Rijn P.* // Polymers. 2013. V. 5. № 4. P. 1229.
83. *Sun Y., Du H., Deng Y., Lan Y., Feng C.* // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20. № 1. P. 105.
84. *Ran J., Wu L., Zhang Z., Xu T.* // Progr. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 1. P. 124.
85. *Sánchez-Alvarado A.B., Iturbe-Ek J., Mamidi N., Sustaita A.O.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 11. P. 5339.
86. *Messina M.S., Messina K.M.M., Bhattacharya A., Montgomery H.R., Maynard H.D.* // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 100. P. 101186.
87. *Kovaliov M., Cheng C., Cheng B., Averick S.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 37. P. 4651.
88. *Carmali S., Murata H., Amemiya E., Matyjaszewski K., Russell A.J.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2017. V. 3. № 9. P. 2086.
89. *Jiang L., Bonde J.S., Ye L.* // Macromol. Chem. Phys. 2018. V. 219. № 7. P. 1700597.
90. *Cohen-Karni D., Kovaliov M., Ramelot T., Konkolewicz D., Graner S., Averick S.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 27. P. 3992.
91. *Mansfield K.M., Maynard H.D.* // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. № 3. P. 324.
92. *Wang J.T., Hong Y., Ji X., Zhang M., Liu L., Zhao H.* // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. № 25. P. 4430.
93. *Hu J., Wang G., Zhao W., Liu X., Zhang L., Gao W.* // Biomaterials. 2016. V. 96. P. 84.
94. *Liu Y., Nevanen T.K., Paananen A., Kempe K., Wilson P., Johansson L.S., Joensuu J.J., Linder M.B., Haddleton D.M., Milani R.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 11. № 13. P. 3599.
95. *Campbell A.S., Murata H., Carmali S., Matyjaszewski K., Islam M.F., Russell A.J.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 86. P. 446.
96. *Seidi F., Salimi H., Shamsabadi A.A., Shabani M.* // Progr. Polym. Sci. 2018. V. 76. P. 1.
97. *Joubert F., Musa O.M., Hodgson D.R.W., Cameron N.R.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 20. P. 7217.
98. *Yang J., Li J.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 181. P. 264.
99. *Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Bologova E.I., Navrotskii A.V., Novakov I.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. № 2. P. 248.
100. *Bhattacharjee M., Pramanik N.B., Singha N.K., Hanoi D.J.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 42. P. 6718.
101. *Tahlawy K.E., Hudson S.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 4. P. 901.
102. *Huang L., Yuan S., Lv L., Tan G., Liang B., Pehkonen S.O.* // J. Coll. Int. Sci. 2013. V. 405. P. 171.
103. *Dryabina S.S., Fotina K.M., Shulevich Y.V., Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Navrotskii A.V., Novakov I.A.* // Polym. Bull. 2020. V. 77. № 3. P. 1541.
104. *Tokura Y., Jiang Y., Welle A., Stenzel M.H., Krzemien K.M., Michaelis J., Berger R., Barner-Kowollik C., Wu Y., Weil T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 19. P. 5692.
105. *Pan X., Lathwal S., Mack S., Yan J., Das S.R., Matyjaszewski K.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 56. № 10. P. 2740.
106. *Sun Y., Lathwal S., Wang Y., Fu L., Olszewski M., Fantin M., Enciso A.E., Szczepaniak G., Das S., Matyjaszewski K.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 5. P. 603.
107. *de Ávila Gonçalves S., Vieira R.P.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 147. P. 104453.
108. *Hu Q., Gan S., Bao Y., Zhang Y., Hana D., Niu L.* // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. № 16. P. 3327.
109. *Hu Q., Wang Q., Jiang C., Zhang J., Kong J., Zhang X.* // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 110. P. 52.
110. *Liu Q., Ma K., Wen D., Wang Q., Sun H., Liu Q., Kong J.* // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 823. P. 20.
111. *Sun Y., Du H., Lan Y., Wang W., Liang Y., Feng C., Yang M.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 77. P. 894.

УДК 541.64:547.1'128:546.72

ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГО- И ПОЛИСИЛОКСАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

© 2022 г. К. В. Дерябин^а, Р. М. Исламова^{а,*}^а Санкт-Петербургский государственный университет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

*e-mail: r.islamova@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Обзор направлен на систематизацию и анализ способов получения ферроценилсодержащих олиго- и (co)полисилоксанов, а также возможных областей применения данных соединений. Рассмотрены различные способы введения ферроценильного фрагмента в структуры олиго- и (co)полисилоксанов. Продемонстрированы методы синтеза ферроценилсодержащих олиго-, цикло-, силсесквио- и (co)полисилоксанов с использованием реакций каталитического гидросилирования, дегидросочетания, азид-алкинового циклоприсоединения, гидротииолирования, а также поликонденсации и полимеризации с раскрытием цикла. Показано, что ферроценилсодержащие олиго- и (co)полисилоксаны обладают редокс-свойствами и представляют интерес для молекулярной электроники, химической модификации электродов, для создания электрохимических сенсоров, материалов для рассеивания заряда и нейрональных имплантатов. Олиго- и (co)полисилоксаны с хиральными ферроценильными заместителями могут быть использованы для асимметрического катализа и получения на их основе жидких кристаллов для нелинейных оптических систем.

DOI: 10.31857/S2308114722700091

ВВЕДЕНИЕ

Полисилоксаны – это элементарноорганические полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, с присоединенными к каждому атому кремния боковыми органическими заместителями ($-\text{R}_2\text{SiO}-$)_n [1, 2]. Полисилоксаны являются одними из наиболее гибких, биоинертных, термо-, морозо- и атмосферостойких полимеров с высокой газопроницаемостью и электроизоляционными свойствами, что определяет их широкое применение в машино-, авиа- и судостроении, строительстве, биомедицине, электротехнике и пищевой промышленности [1–6]. Наряду с наиболее распространенными полисилоксанами (в которых R = CH₃, H, CH₂=CH₂, Ph, CH₂CH₂CF₃ и т.д.) [1–10], за последние 30 лет были получены различные функциональные (co)полисилоксаны и материалы на их основе [11–37]. Функционализированные силиконовые материалы обладают рядом новых свойств при сохранении ключевой характеристики – гибкости, что существенно расширяет их возможные области применения. В частности, были получены электроактивные [12–17], самовосстанавливающиеся [11, 12, 29–34], сольватохромные [18, 30, 32], люминесцентные [34–37], жидкокристаллические [25] и другие силиконовые материалы.

В связи с возросшим спросом на электроактивные полисилоксаны для мягкой робототехники и нейрохирургии [13, 14] в последние десятилетия особое практическое значение приобретает разработка направленных методов получения олиго- и (co)полисилоксанов, содержащих электроактивные центры в своей структуре.

В качестве электроактивных (редокс-активных) центров в (co)полисилоксанах используются циклопентадиенильные карбонильные комплексы железа (например, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$, R = H, CH₃) [38], катионы кобальтоценния [19], боковые (η^6 -арил)трикарбонилхромные [20] и ферроценильные заместители [13, 14, 17]. Кроме того, известны некоторые электроактивные металлополимерные комплексы на основе сополисилоксанов и соединений переходных или редкоземельных металлов [11, 12, 15, 29, 30, 34].

Среди изученных редокс-активных центров ферроцен является одним из наиболее предпочтительных вследствие своей высокой химической и термической стабильности, а также доступности и относительно низкой стоимости по сравнению с другими металлоценами и металлоорганическими соединениями [39–41].

В литературе представлены различные ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксаны, со-

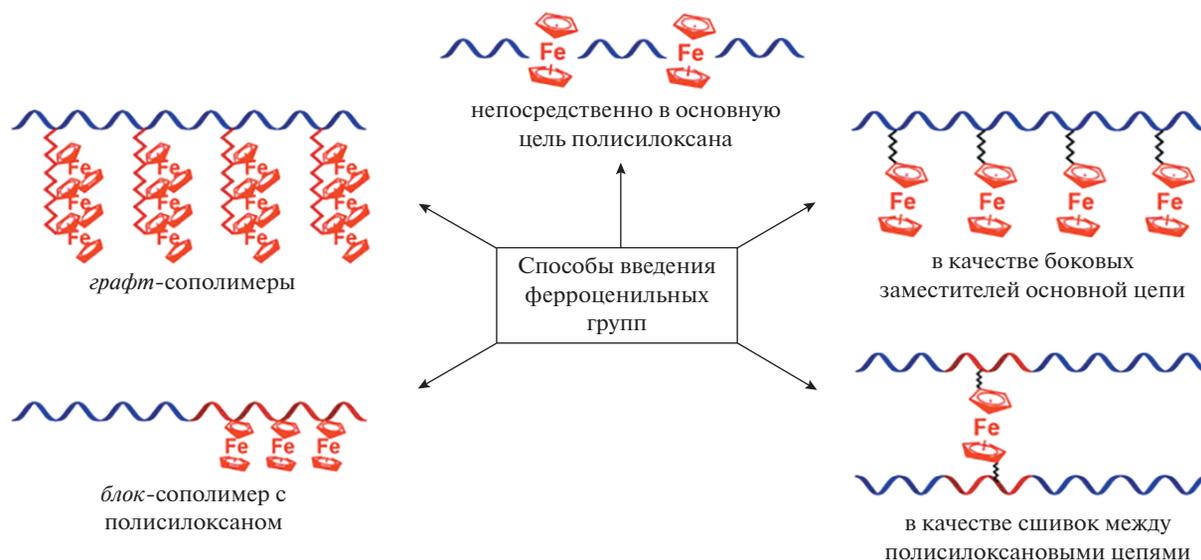


Рис. 1. Способы химического введения ферроцена в олиго- и (co)полисилоксаны [20–28, 39, 42–54, 57–59]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

четающие в себе редокс-активность, высокую термоокислительную стабильность и повышенную атмосферостойкость [20–28, 42–54]. Они могут быть использованы в химической модификации электродов и молекулярной электронике при создании электрохимических сенсоров и материалов для рассеивания заряда (защита от ионизирующего излучения). Если в ферроценильных фрагментах в полисилоксанах имеются хиральные заместители, то на их основе можно создавать жидкие кристаллы для нелинейных оптических систем. Эта же особенность позволяет применять данные соединения и для асимметрического катализа [21–23].

Высокая липофильность, противоопухолевая и противомаларийная активность ферроцена и его производных дает возможность рассматривать ферроценилсодержащие полисилоксаны как перспективные объекты для биомедицины [2, 26, 55].

Таким образом, цель настоящего обзора – систематизация и анализ способов получения ферроценилсодержащих олиго- и (co)полисилоксанов, а также рассмотрение потенциальных областей применения указанных полимеров.

СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ В ОЛИГО- И (CO)ПОЛИСИЛОКСАНЫ

Добиться редокс-активности и антистатических свойств возможно введением ферроценильных фрагментов либо в основную цепь олиго- или полисилоксана, либо в качестве боковых заместителей. Существует несколько подходов (рис. 1) [1, 56].

1. По реакции поликонденсации между бифункциональным редокс-активным центром и

α,ω -функциональным полидиметилсилоксаном. В этом случае образуется сополимер, в котором электроактивные центры находятся непосредственно в основной цепи полимера [1, 56].

2. Введением боковых ферроценильных групп с помощью органических реакций, таких как каталитическое гидросилилирование [20–25, 42–49, 57, 58], дегидросочетание [42], азид-алкиновое циклоприсоединение [45] или гидротиилирование [26].

3. В качестве сшивок между полисилоксановыми цепями по реакции гидросилилирования [21, 22].

4. С помощью “живой” анионной сополимеризации циклических олигосилоксанов и винилферроцена, либо с помощью привитой сополимеризации ферроценофанов методом “прививки от”, что приводит к образованию блок- и графт-сополимеров, соответственно [1, 2, 54, 56, 59].

ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОЛИГОСИЛОКСАНЫ И СИЛСЕСКВИОКСАНЫ

В 1993–1995 гг. М. Moran и С.М. Casado впервые синтезировали ферроценилсодержащие циклический олигосилоксан [22] и силсесквиоксан [21] по реакции каталитического гидросилилирования между винилферроценом и 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксаном и гидридсодержащим силсесквиоксаном с использованием катализатора Карстедта (комплекс платины(0) и дивинилтетраметилдсилоксана) (рис. 2). Редокс-активность продуктов была подтверждена вольтамперометрией (ЦВА), где использовали модифицированные платиновые электроды, покрытые ферроценилсодержащими циклическими олигосилоксанами и силсесквиоксанами [21, 22].

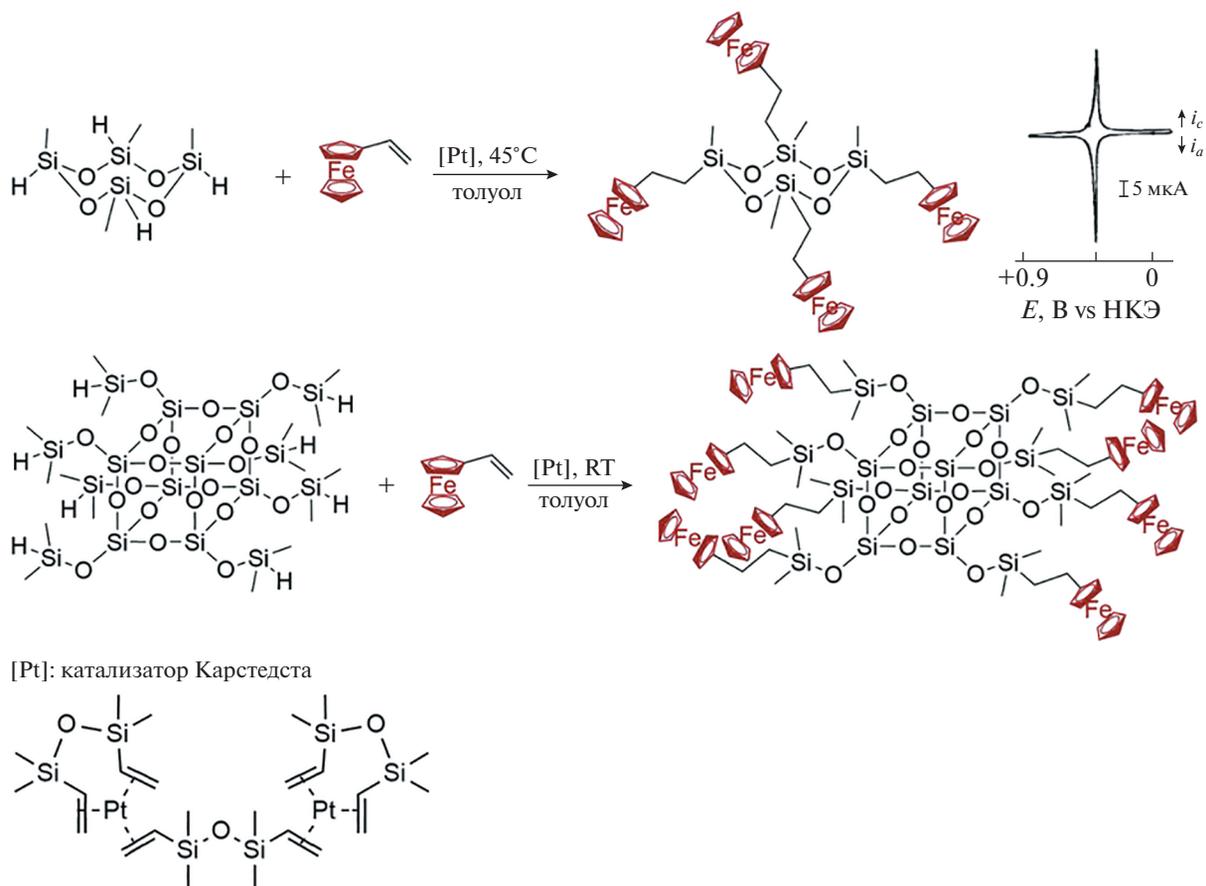


Рис. 2. Схемы синтеза ферроцилсодержащих циклотетрасилоксана и силсесквиоксана, а также кривая ЦВА для ферроцилсодержащего циклотетрасилоксана, снятая в 0.1 М Bu_4NPF_6 CH_3CN [21, 22].

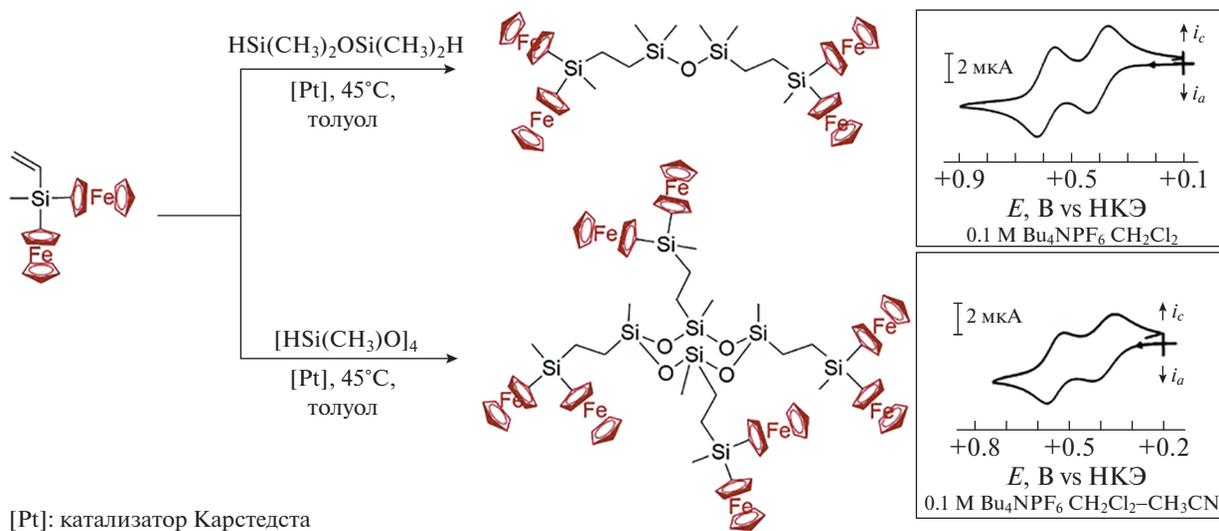


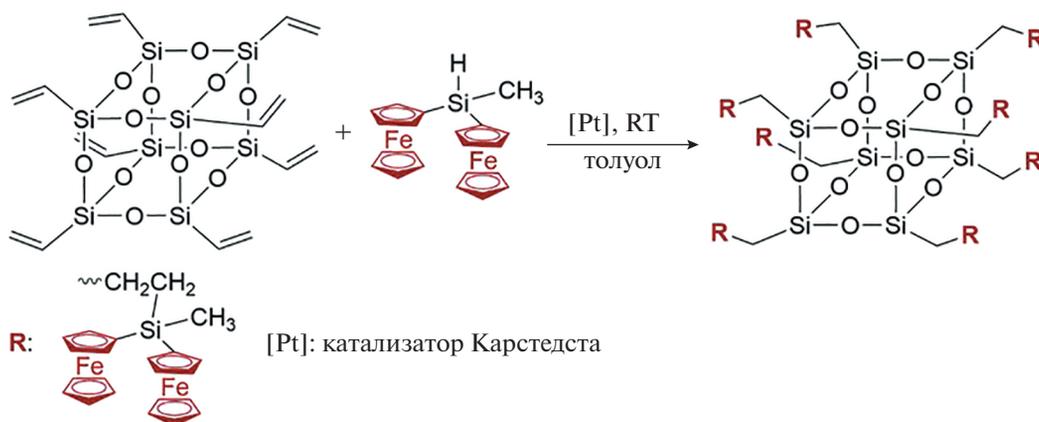
Рис. 3. Схема синтеза бисферроцилсодержащих дисилоксана и циклотетрасилоксана, а также ЦВА для бисферроцилсодержащих дисилоксана и циклотетрасилоксана [23].

В 2001 г. В. Alonso с сотрудниками [23] применили те же реакции каталитического гидросилирования с целью получения более сложных ферроцилсодержащих олигосилоксановых струк-

тур, представляющих собой циклические олигомеры и дендримеры с бисферроцилсильными фрагментами при атомах кремния (рис. 3). Кривые ЦВА растворов таких производных оли-

госилоксанов показали два обратимых, зависящих друг от друга окислительно-восстановительных процесса при 0.4–0.60 В. Авторы отмечают [23], что соединения становятся нерастворимыми после полного окисления до соответствующих поликатионных частиц, образуя редокс-активные пленки на платиновых и стеклоуглеродных поверхностях электродов.

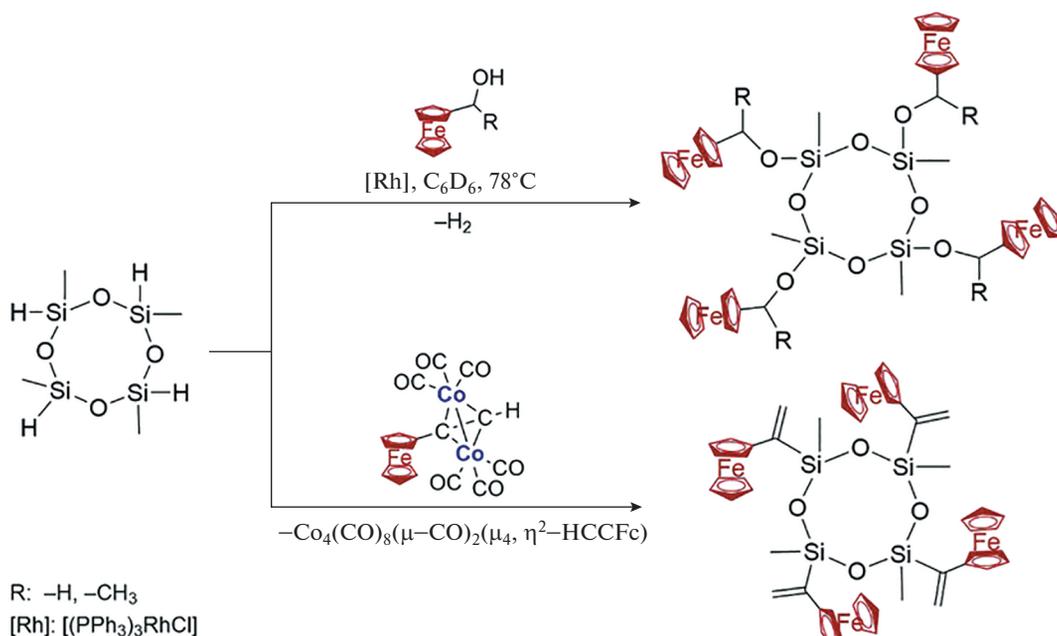
М. Herrero с соавторами [44] в 2012 г. впервые получили редокс-активные ферроценилсодержащие дендримеры посредством реакции каталитического “обратного” гидросилилирования. В отличие от упомянутого выше метода гидросилилирования здесь использовали бис(ферроцен)илметилсилан вместо винилферроцена и винилсодержащие силсесквиоксаны вместо Si–H-содержащих силсесквиоксанов:



Р. Boudjouk с сотрудниками. [42] смогли соединить ферроценильные фрагменты к циклическим и линейным олигосилоксанам посредством реакции каталитического дегидросочетания Si–O с использованием катализатора Уилкинсона [(PPh₃)₃RhCl].

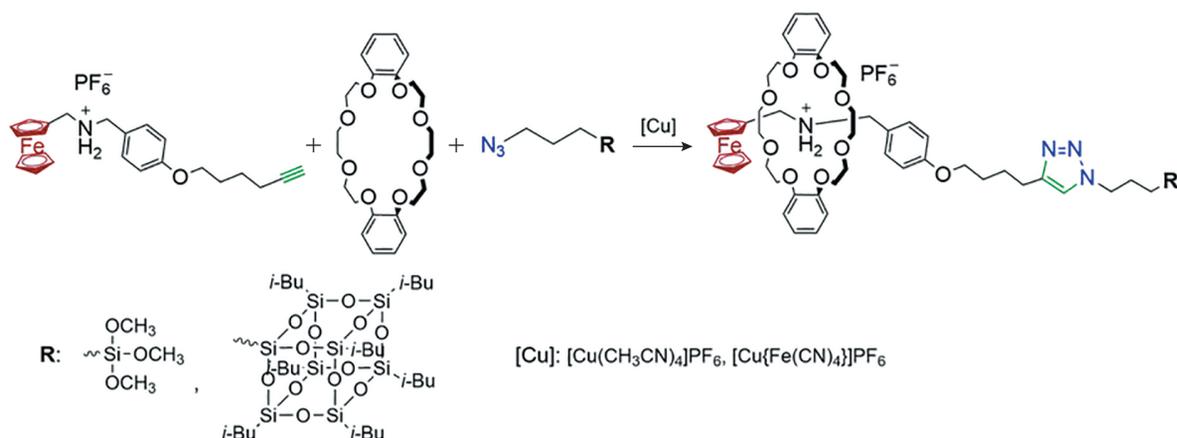
Реакцию гидросилилирования гетерометаллического соединения Co₂(CO)₆(μ,η²-HCCFc) и гидросилоксанов в 2012 г. провели С. Blasco с со-

авторами [43]. Электрохимическое поведение в растворе продуктов показало, что все винилферроценильные звенья, присутствующие в молекулах, электрохимически независимы. Как и в предыдущем случае [23], ферроценилсодержащие олигосилоксаны становятся нерастворимыми после полного окисления до соответствующих поликатионных частиц, образуя редокс-активные пленки на платиновых электродах.



Спустя год G. Yu с соавторами [45] впервые реализовали присоединение ферроцена к олигосилоксанам путем реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Реакцию проводили в присутствии дибензо

[24]краун-8-эфира и катализаторов $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ или $[\text{Cu}\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}]\text{PF}_6$ с образованием ротаксанов, содержащих диалкиламмониевый фрагмент с объемной терминальной силильной группой:

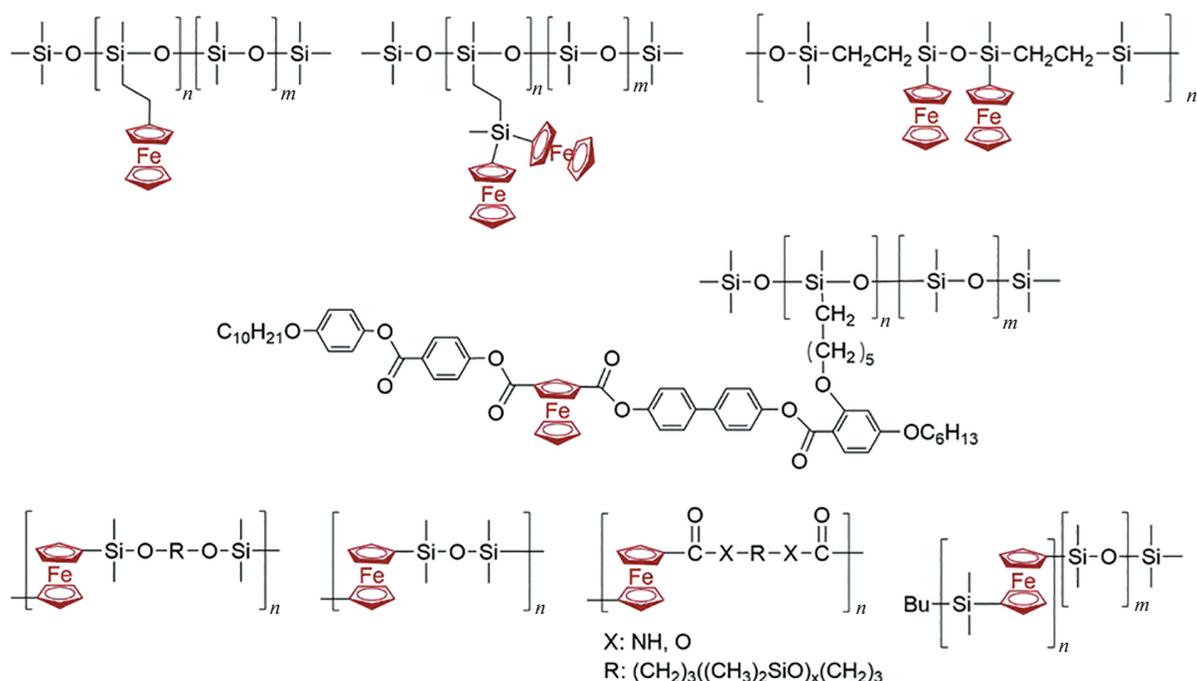


Таким образом, рассмотренные ферроценилсодержащие циклические олигосилоксаны и силесквиоксаны, представляющие собой жидкие смолообразные соединения, обладают редокс-свойствами. Однако их применение в качестве материалов для мягкой робототехники, электротехники и электроники существенно ограничено ввиду крайне низкой молекулярной массы и плохих пленкообразующих свойств.

ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ (СО)ПОЛИСИЛОКСАНЫ

Согласно литературным данным [20–28, 39, 42–50, 57, 58], в линейных (со)полисилоксанах ферро-

ценовый фрагмент может выступать как в роли боковой группы, так и в качестве фрагмента основной цепи – ферроценосодержащие полиамиды и сложные полиэфиры. Во втором случае ферроценовые фрагменты в основной цепи могут способствовать значительному улучшению термостабильности сополимера. Если у ферроценилсодержащего фрагмента в макромолекуле есть плоские хиральные заместители, то сополимер может найти применение и для создания жидких кристаллов. Многообразие жидкокристаллических полимеров обеспечивается варьированием линкеров и форм замещения в ферроценильном фрагменте [39].

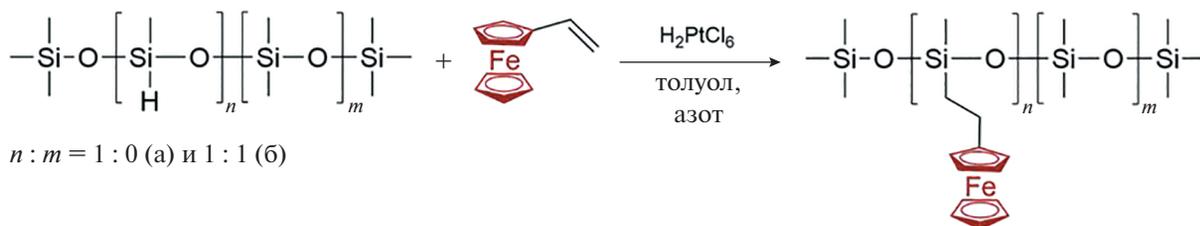


Сополимеры с ферроценилсодержащими боковыми заместителями

Синтез ферроценилсодержащих сополисилоксанов преимущественно проводят с помощью полимераналогичных превращений, а именно химической модификацией полисилоксанов винилферроценом или 1-ферроценилметанолом. Однако для успешного получения продуктов необходимо использовать заранее функционализированный полисилоксан, например, полиметил-

гидросилоксан (ПМГС) или поли[(3-меркаптопропил)метилсилоксан] (ПММС).

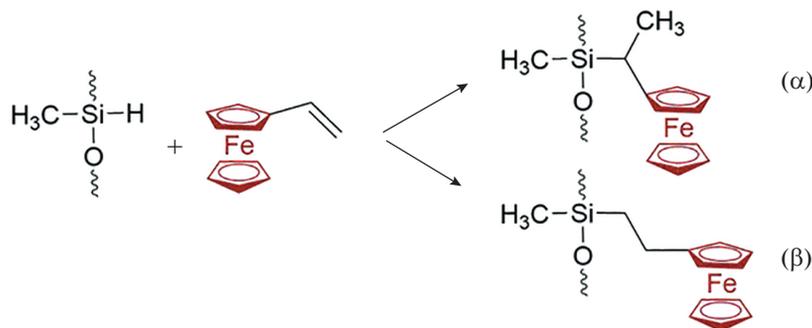
Согласно данному подходу, в 1989 г. Т. Inagaki с сотрудниками [24] впервые синтезировали ферроценилсодержащие сополисилоксаны посредством реакции каталитического гидросилилирования между ПМГС или гидридсодержащим ПДМС и винилзамещенными ферроценами с использованием катализатора Спайера ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$).



В работе [21] было отмечено, что применение катализатора Спайера не является эффективным для гидросилилирования винилферроцена. Было предложено использовать более активный катализатор Карстедта (рис. 2) для синтеза ферроценилсодержащих соединений. В работах [57, 58] катализаторами служили растворимые в реакционной смеси платиновые нанокластеры, полученные из координационного соединения $[(cod)Pt(CH_3)_2]$ (cod: циклоокта-1,5-диен). Преимуществом последних является

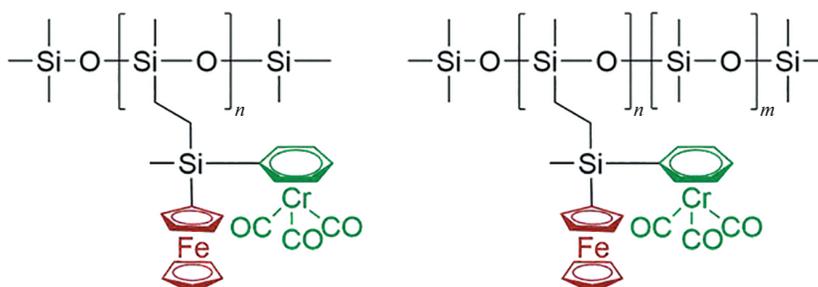
относительно легкая очистка полимерных продуктов реакции от остатков катализатора.

Согласно работам [57, 58], возможно два варианта присоединения винилферроцена к гидридсодержащим полисилоксанам: α (по правилу Марковникова) и β (против правила Марковникова). Последний оказался на 98% предпочтительным, т.е. реакция гидросилилирования винилферроцена идет почти полностью против правила Марковникова:



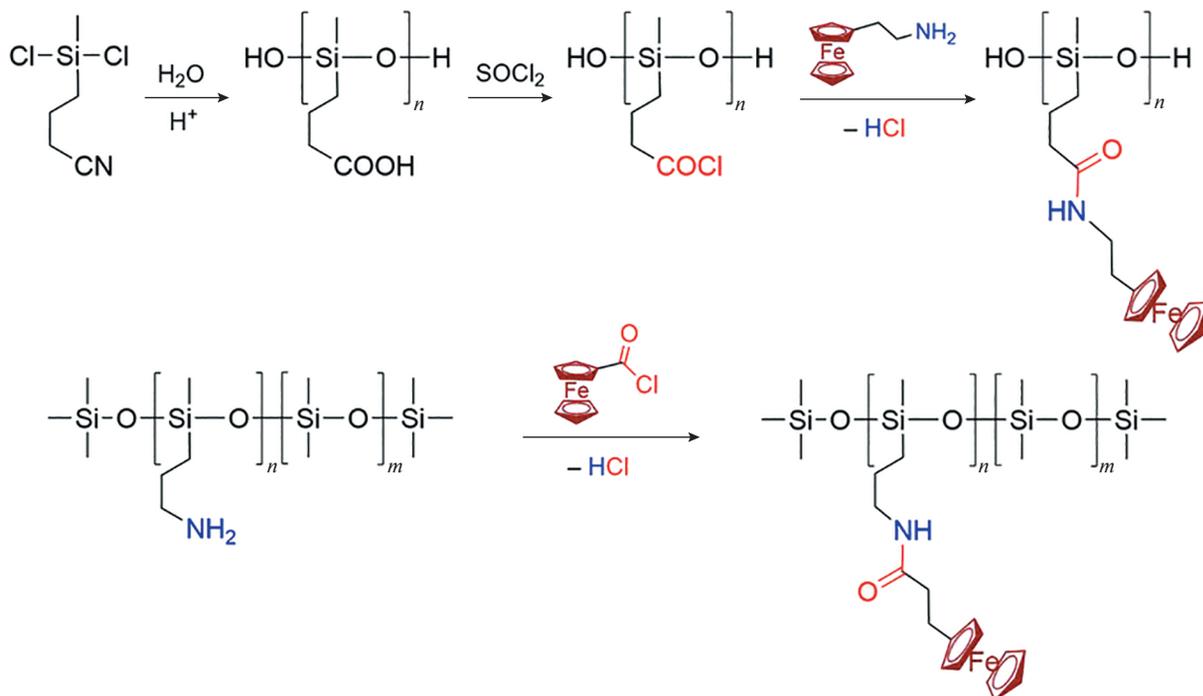
Реакция каталитического гидросилилирования оказалась настолько эффективной и востребованной, что с ее помощью были получены более сложные структуры, включающие ферроценильные и трикарбонилхромные фрагменты [20], а также жидкокристаллические ферроценилсодержащие сопо-

лисилоксаны с плоскими хиральными заместителями при ферроцене [25, 46]. Как следует из литературных источников [24, 47], все линейные ферроценилсодержащие сополисилоксаны обладают редокс-свойствами, схожими с аналогичными циклоолигосилоксанами и силсесквиоксанами.



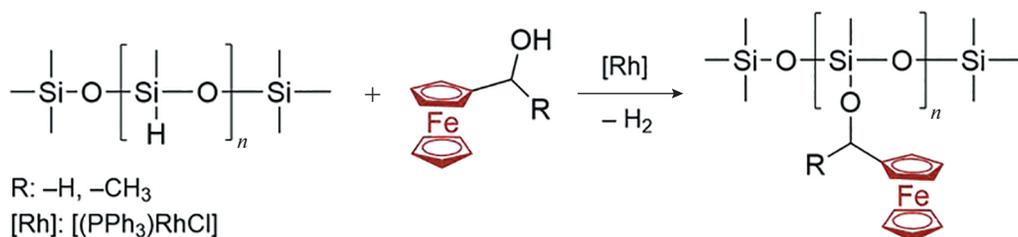
В 1995 г. С.М. Casado и его коллеги [48] предложили уникальный способ модификации полисилоксановых цепей с привлечением реакции ацилирования. В первом случае в качестве ацилирующего агента выступал предварительно модифицированный полисилоксан, содержащий хлорангидридные

группы в каждом звене, а во втором – хлоркарбонилферроцен. Однако данный способ имеет ряд существенных недостатков по сравнению с каталитическим гидросилированием, а именно трудоемкость, многостадийность, образование побочных продуктов (HCl и его аддукты):



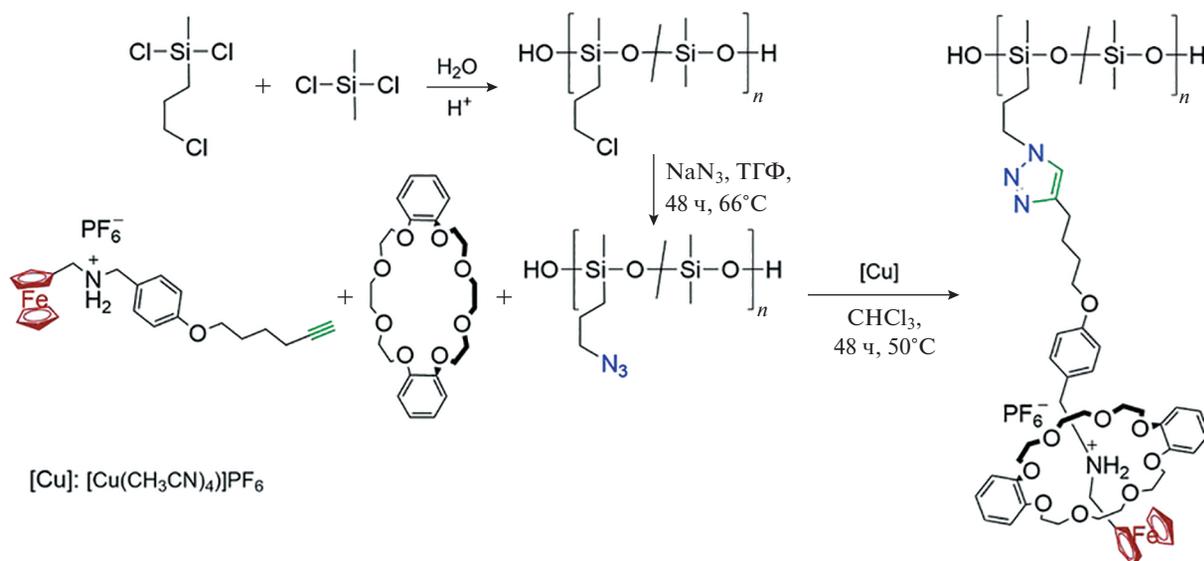
Как и в случае с олигосилоксанами, для введения ферроцена в качестве бокового заместителя силоксановой цепи можно применять дегидросотетание 1-ферроценилметанола и его производных с ПМГС, катализируемое комплексами металлов платиновой группы [42]. В

качестве катализатора наиболее эффективным с точки зрения выхода и селективности среди прочих (катализаторы Карstedта, Спайера, Co₂(CO)₈ и т.д.) оказался катализатор Уилкинсона [(PPh₃)₃RhCl]:



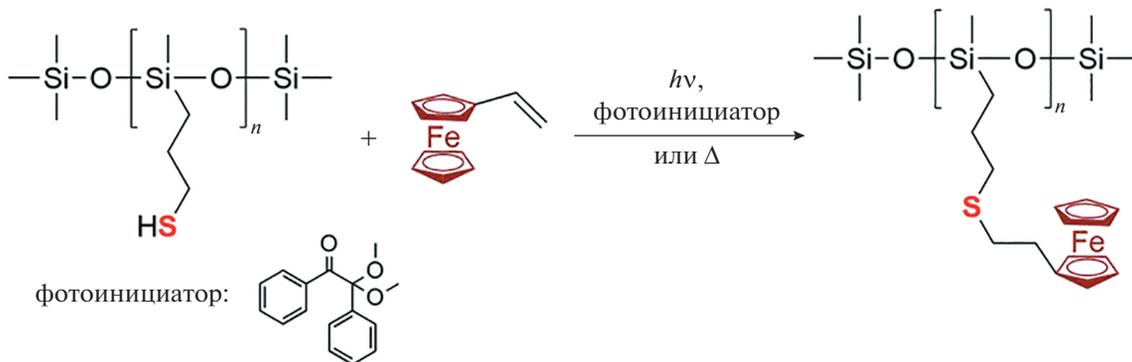
Еще одним способом введения ферроцена в качестве боковых заместителей являются реакции клинхимии: азид-алкиновое циклоприсоединение [45] и гидротиирование [26]. В первом случае использо-

вали алкинил-функционализированный ферроцен и предварительно модифицированный полисилоксан, в котором содержались боковые азидные группы, а в качестве катализатора – [Cu(Fe(CN)₄)]PF₆ [45]:



Во втором случае проводили радикальное при-
соединение меркапто-групп ПММС к двойной
связи С=С винилферроцена. Реакции иницииро-
вали либо термически с использованием ДАК в
качестве источника свободных радикалов, либо
облучением ультрафиолетовым излучением в при-

сутствии фотоинициатора (2,2-диметокси-2-фенил-
ацетофенона). Таким образом, гидрогенирование –
свободнорадикальный процесс, который идет про-
тив правила Марковникова и механизм которого су-
щественно отличается от каталитического гидро-
силлирования и окислительного сочетания [26].



Между тем, реакции клик-химии имеют ряд
таких недостатков, как использование токсичных
реагентов (азид натрия и ПММС), многостадий-
ность синтеза и образование побочных продук-
тов, в частности циклических олигосилоксанов
при гидрогенировании [26].

Согласно работам [26, 45], сополимеры, полу-
ченные в результате реакций клик-химии, редокс-
активны и более стабильны к термоокислению [26]
по сравнению с аналогами, не содержащими фер-
роценольные группы в своей структуре. Увеличе-
ние термостабильности при введении ферроцена
аналогично описанным ранее эффектам повыше-
ния термостойкости полисилоксанов при добав-
лении в них соединений железа (оксидов желе-

за(III), некоторых хлоридов железа, оксалатов
железа и других солей) [60].

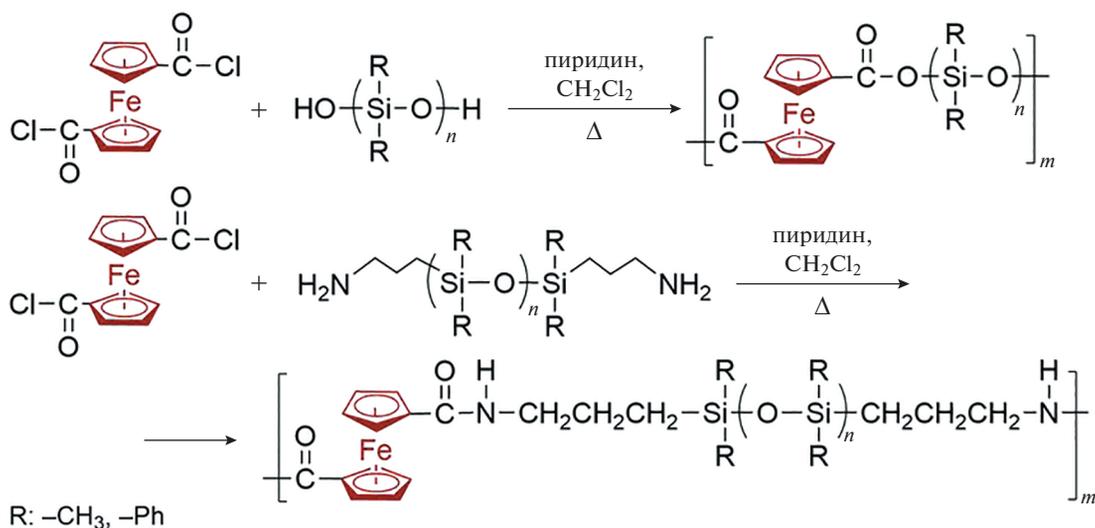
Сополисилоксаны с ферроценом в основной цепи

Ввести ферроцен в основную полисилоксано-
вую цепь возможно либо поликонденсацией
между α,ω -функционализированными олигоси-
локсанами и бифункциональным ферроценом,
либо сополимеризацией ферроценофанов и оли-
госилоксанов с раскрытием цикла [39].

В 2006 г. М. Cazacu с сотрудниками [27, 28]
провели синтез полисиллиловых эфиров и амидов
путем поликонденсации гидрокси- или амино-
терминированных олигосилоксанов и 1,1'-ди(хлор-

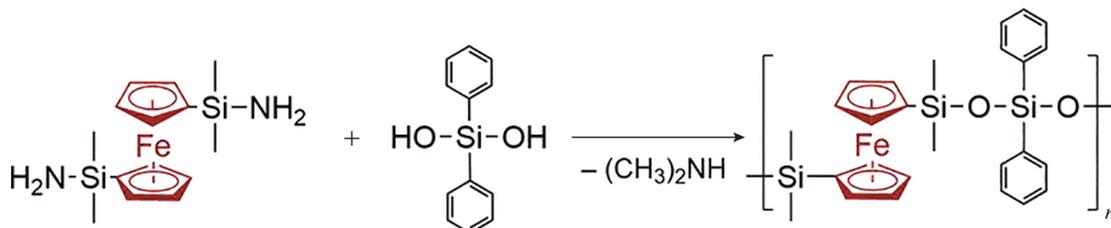
карбонил)ферроцена. Авторы [27, 28] выявили, что данные реакции обладают недостатками, типичными для поликонденсации (побочное образование циклических структур и избыток одного из бифункциональных мономеров), а продукты очень нестойки к гидролизу из-за наличия в ос-

новной цепи силиловых сложноэфирных групп [27]. В работе [27] была продемонстрирована возможность регулирования редокс-поведения и термостабильности полученных сополимеров путем изменения структуры исходного бифункционального полисилоксана.



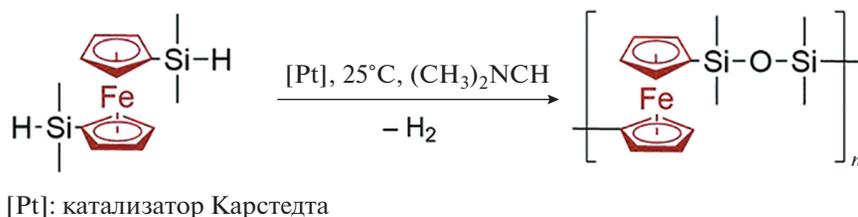
Для поликонденсации можно использовать и диаминопроизводные ферроцена вместо 1,1'-ди(хлоркарбонил)ферроцена и дисиланолы вме-

сто amino-терминированных олигосилоксанов, что было продемонстрировано в работе [51]:



В 2009 г. D. Miles с соавторами [52] использовали иную реакцию – каталитическое дегидросочетание для синтеза полиферроценилди-силоксана. В качестве исходного реагента по-

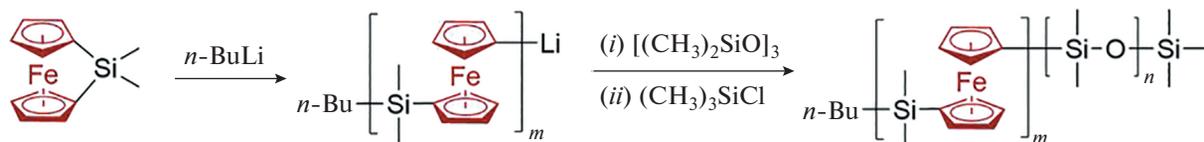
ликонденсации использовали только 1,1'-бис-(диметилсилил)ферроцен. При этом сополисилоксан образовывался посредством автоокисления связей Si-Si.



Блок- и графт-сополисилоксаны с ферроценовыми фрагментами

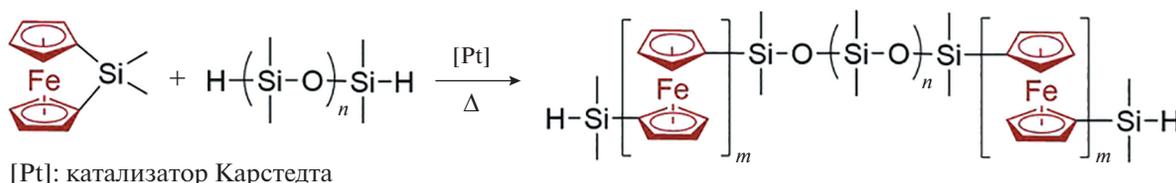
Блок-сополимеры – полиферроценилсилан-со-полидиметилсилоксаны были впервые

синтезированы в 1994 г. R. Rulken с соавторами [53] с помощью анионной сополимеризации ферроценофана и циклических олигосилоксанов:



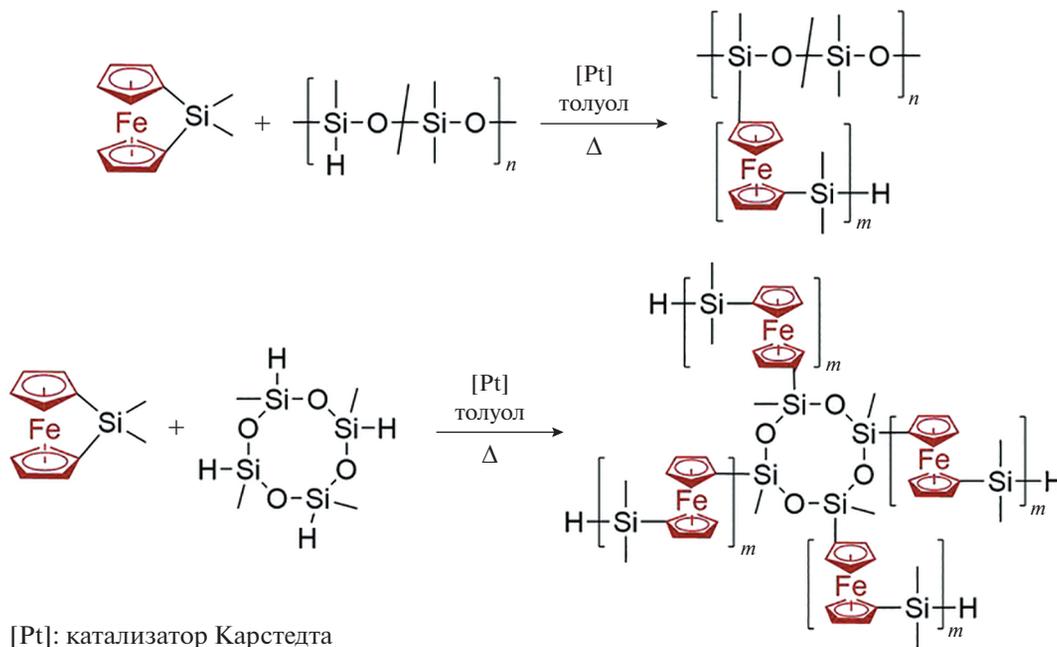
В работе [54] был усовершенствован метод синтеза осуществлением полимеризации ферроценофана на Si–H-содержащем олигосилоксано-

вом макроинициаторе под действием Pt(0,II) катализатора при повышенной температуре с образованием *триблок*-сополимера:



Кроме того, ферроценофан был заполимеризован методом “прививки от” на Si–H-содержащих макроинициаторах, представляющих собой

ПМГС-*co*-ПДМС или циклический 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксан [54]:



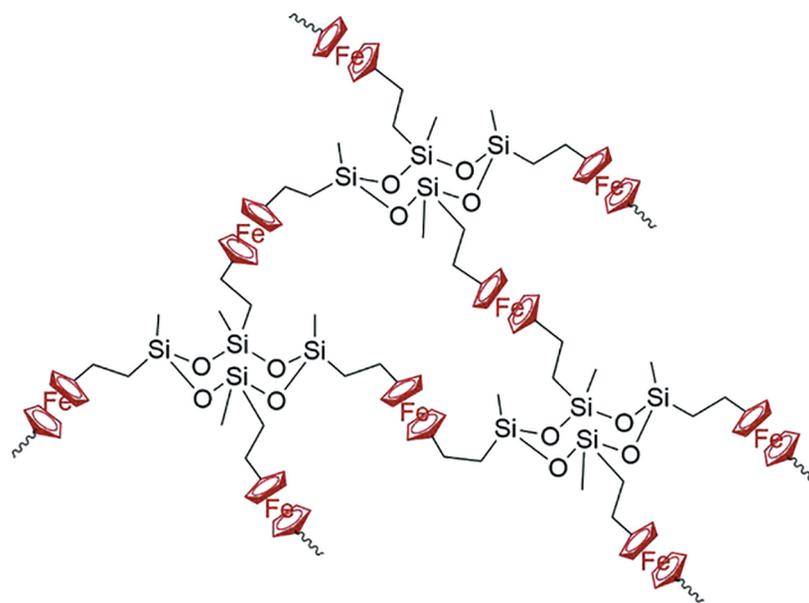
Сшитые сополисилоксаны с ферроценовыми фрагментами

Наряду с получением ферроценсодержащих сополисилоксанов, представляющих собой вязкие смолоподобные соединения, крайне важна

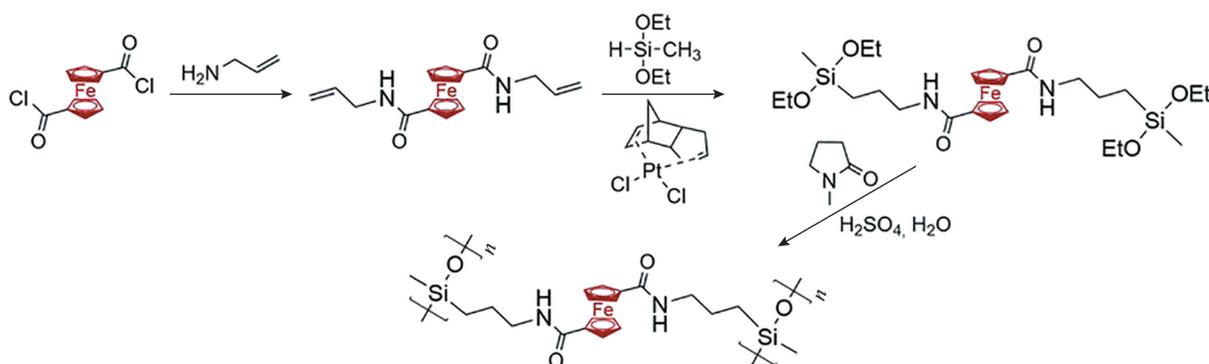
разработка методов их сшивки. Сшитые ферроценсодержащие силиконовые материалы можно использовать для создания защитных антистатических покрытий, гибких электродов для оптоэлектроники, гибких электрохромных дисплеев и т.д.

Известны примеры [21, 22] использования дивинилферроцена (вместо винилферроцена) в реакции каталитического гидросилилирования с циклическими олигосилоксанами, которые позволили получить сшитые редокс-активные продукты. С по-

мощью данных структур были получены наноконкомпозиты с наночастицами золота с целью создания биосенсоров на их основе [49]. Предположительно из-за высокой степени сшивки такие сополимеры мало перспективны для гибкой электроники.

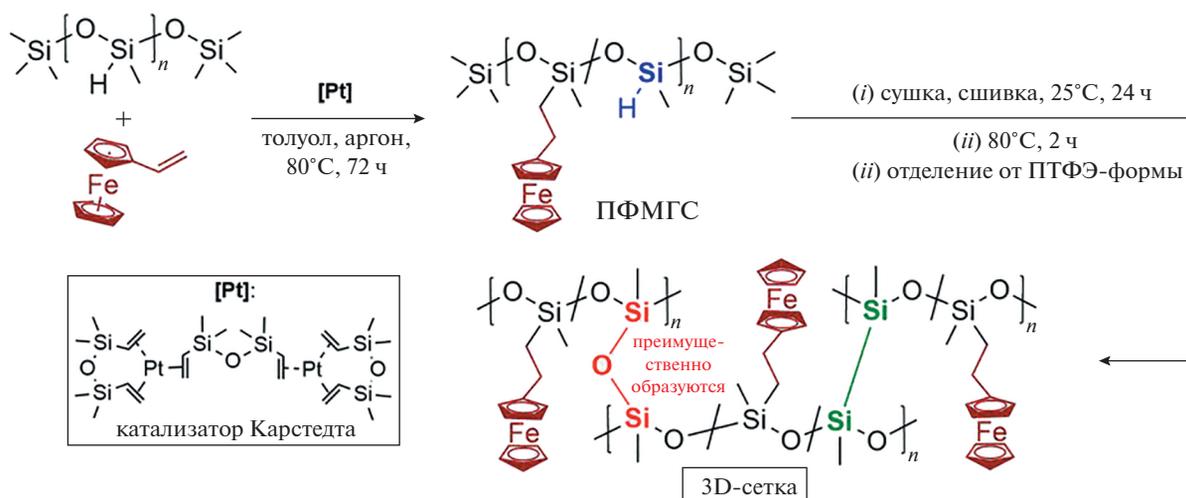


Аналогичным образом в работе [50] получены наночастицы сополисилоксана по реакции поликонденсации бифункционального ферроцена:



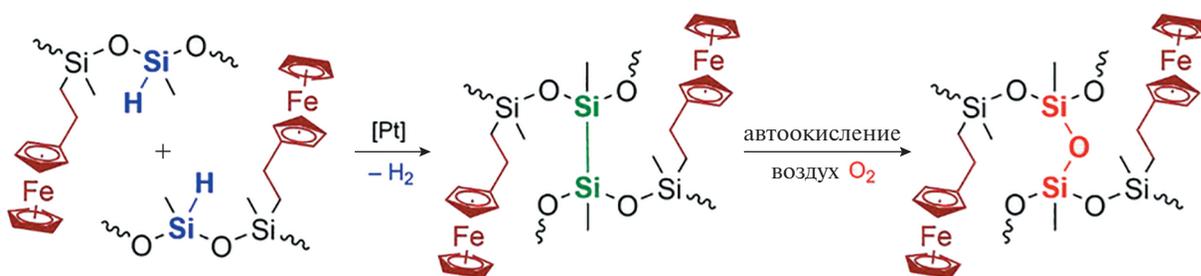
В 2019 г. реализован новый подход к получению сшитых ферроценилсодержащих силиконовых резин [13]. На первой стадии были синтезированы поли(метил(2-ферроценилэтил)силоксан-*co*-метилгидросилоксан) (ПФМГС) по реакции каталитического гидросилилирования между ПМГС и винилферроценом в присутствии катализатора Карстедта или *cis*-[PtCl₂(PhCH₂CN)₂]. Мольное соот-

ношение гидридных групп (от ПМГС) и винилферроцена было выбрано 2 : 1, чтобы содержание ферроценилсодержащих звеньев в сополимере составляло 50 мол. %. На второй стадии была проведена “самосшивка” ПФМГС по оставшимся непрореагировавшим гидридным группам при комнатной температуре в течение 24 ч с последующей сушкой отвержденного полимера при 80°C в течение 3 ч на подложке.



Возможный механизм “самосшивки” был установлен по модельной реакции с ПМГС [61] и соответствовал двум последовательным реакци-

ям дегидросочетания Si–H-групп и автоокисления связей Si–Si.



Полученные коричневые ферроценилсодержащие силиконовые резины оказались нелипкими, гибкими образцами высокого качества (рис. 4).

Было отмечено [13], что сшитые ферроценилсодержащие полиметилгидросилоксаны обладают электропроводностью на уровне антистатических материалов [62–65] (1.5×10^{-10} См см⁻¹, ниже границы удельного сопротивления полупроводников (10^8 – 10^{10} Ω см) [66, 67]). Установлено, что ПФМГС имеет электронный прыжковый или туннельный характер проводимости аналогично механизму проводимости в поливи-

нилферроцене и в других ферроценилсодержащих полимерах [68–70].

В 2020–2022 гг. был разработан [14] синтетический подход, включающий реакции гидросилирования, для получения нанокомпозитов на основе ферроценилсодержащей силиконовой резины (ФСР) и многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) (рис. 5). Было показано, что введение ферроценильных фрагментов в полисилоксан способствует достижению высокой емкости инжекции заряда при той же площади электрода, а также использованию более широкого электроактивного диапазона (или “электрохимического



Рис. 4. Фотографии несшитого (слева) и сшитого ферроценилсодержащего полисилоксана (справа).

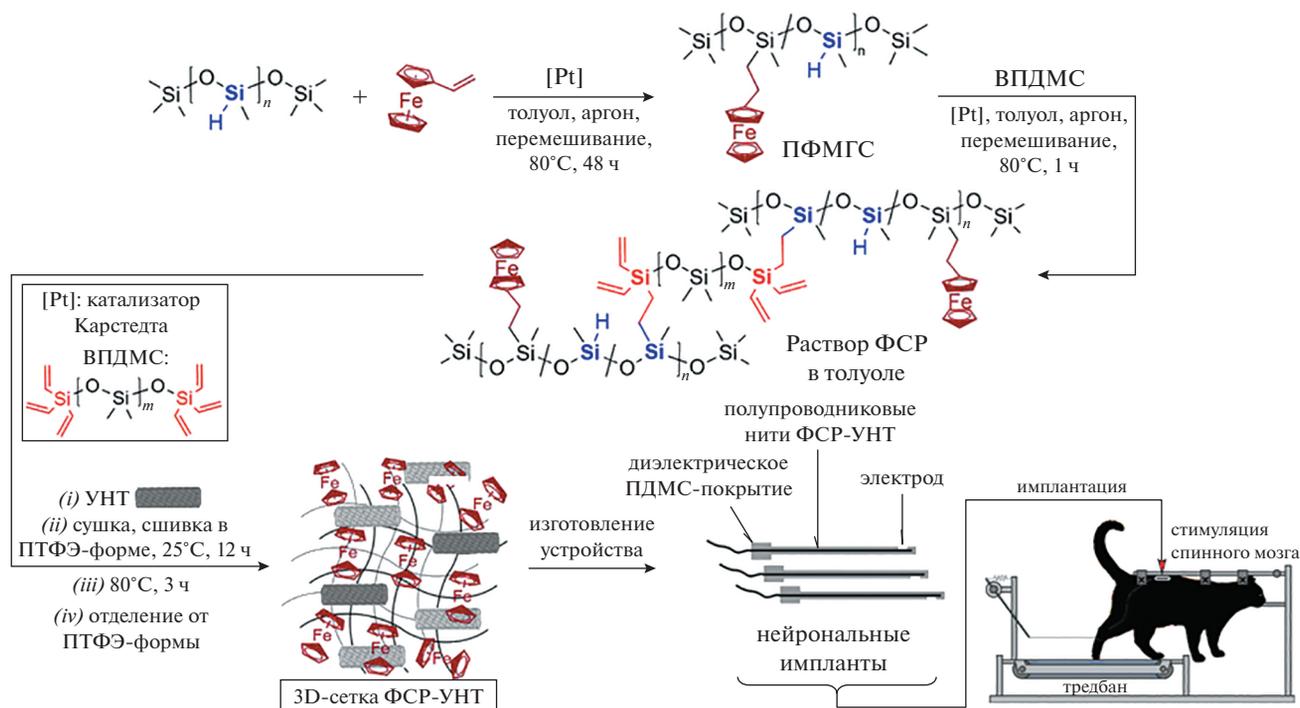


Рис. 5. Получение нанокompозитов ФСР–УНТ и соответствующих нейронных имплантатов [14].

окна”) нанокompозитного электрода на основе ФСР–УНТ (от -1.9 до $+2.0$ В) по сравнению с модельным ПДМС–УНТ (от -1.1 до $+1.3$ В). Полученные нанокompозиты ФСР–УНТ имеют достаточное удлинение при разрыве $\sim 80\%$, предел прочности при растяжении (2.4 МПа), а также электропроводность, сравнимую с полупроводниковой (7×10^{-5} См см^{-1}). Было обнаружено, что ФСР–УНТ заметно снижает концентрацию культивируемых клеток нейробластомы. Все эти свойства позволили создать на основе ФСР–УНТ прототипы нейронных имплантатов, которые способствуют уменьшению риска повреждения нервных тканей при электростимуляции и потенциально могут быть использованы для лечения онкологических заболеваний [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 94385659).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Ed. by H.-H. Moretto M. Schulze, G. Wagner. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- The Polysiloxanes / Ed. by J.E. Mark, D.W. Schaefer, G. Lin. Oxford: Oxford Univ. Press, 2015.
- Islamova R., Dobrynin M., Ivanov D., Vlasov A., Kaganova E., Grigoryan G., Kukushkin V. // *Molecules*. 2016. V. 21. P. 311.
- Islamova R.M., Dobrynin M.V., Vlasov A.V., Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Kolesnikov I.E., Zolotarev A.A., Masloborodova E.A., Luzyanin K.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. № 24. P. 5843.
- Dobrynin M.V., Pretorius C., Kama D.V., Roodt A., Boyarskiy V.P., Islamova R.M. // *J. Catal.* 2019. V. 372. P. 193.
- Deriabin K.V., Yaremenko I.A., Chislov M.V., Fleury F., Terent'ev A.O., Islamova R.M. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 18. P. 15006.
- Islamova R.M., Vlasov A.V., Dobrynin M.V., Masloborodova E.A., Kaganova E.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 11. P. 2609.
- Demakova M.Ya., Bolotin D.S., Bokach N.A., Islamova R.M., Starova G.L., Kukushkin V.Yu. // *ChemPlusChem*. 2015. V. 80. № 11. P. 1607.
- Talianov P.M., Rzhetskii S.S., Pankin D.V., Deriabin K.V., Islamova R.M., Manshina A.A. // *J. Polym. Res.* 2021. V. 28. № 2. P. 37.
- Добрынин М.В., Касаткина С.О., Байков С.В., Савко П.Ю., Антонов Н.С., Михердов А.С., Боярский В.П., Исламова Р.М. // *Журн. общ. химии*. 2022. Т. 92. № 1. С. 121.
- Utrera-Barrios S., Verdejo R., López-Manchado M.A., Hernández Santana M. // *Mater. Horiz.* 2020. V. 7. № 11. P. 2882.
- Li C.-H., Wang C., Keplinger C., Zuo J.-L., Jin L., Sun Y., Zheng P., Cao Y., Lissel F., Linder C., You X.-Z., Bao Z. // *Nat. Chem.* 2016. V. 8. № 6. P. 618.
- Deriabin K.V., Lobanovskaia E.K., Kirichenko S.O., Barshutina M.N., Musienko P.E., Islamova R.M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. P. e5300.

14. *Deriabin K.V., Kirichenko S.O., Lopachev A.V., Sysoev Y., Musienko P.E., Islamova R.M.* // *Compos. B. Eng.* 2022. V. 236. P. 109838.
15. *Williams Z.H., Burwell E.D., Chiomento A.E., Demsko K.J., Pawlik J.T., Harris S.O., Yarolimek M.R., Whitney M.B., Hambourger M., Schwab A.D.* // *Soft Matter.* 2017. V. 13. № 37. P. 6542.
16. *Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Baeva M., Kochetkov F.M., Neplokh V., Fedorov V.V., Mozharov A.M., Koval O.Yu., Krasnikov D.V., Sharov V.A., Filatov N.A., Gets D.S., Nasibulin A.G., Makarov S.V., Mukhin I.S., Kukushkin V.Yu., Islamova R.M.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. № 39. P. 9672.
17. *Neplokh V., Kochetkov F.M., Deriabin K.V., Fedorov V.V., Bolshakov A.D., Eliseev I.E., Mikhailovskii V.Yu., Ilatovskii D.A., Krasnikov D.V., Tchernycheva M., Cirlin G.E., Nasibulin A.G., Mukhin I.S., Islamova R.M.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. № 11. P. 3764.
18. *Jia X.-Y., Mei J.-F., Lai J.-C., Li C.-H., You X.-Z.* // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 43. P. 8928.
19. *Cuadrado I., Casado C.M., Lobete F., Alonso B., González B., Losada J., Amador U.* // *Organometallics.* 1999. V. 18. P. 4960.
20. *Zamora M., Bruna S., Alonso B., Cuadrado I.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 7994.
21. *Moran M., Casado C.M., Cuadrado I., Losada J.* // *Organometallics.* 1993. V. 12. № 11. P. 4327.
22. *Casado C.M., Cuadrado I., Moran M., Alonso B., Lobete F., Losada J.* // *Organometallics.* 1995. V. 14. № 6. P. 2618.
23. *Alonso B., González B., García B., Ramírez-Oliva E., Zamora M., Casado C.M., Cuadrado I.* // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 637–639. № 3. P. 642.
24. *Inagaki T., Lee H.S., Skotheim T.A., Okamoto Y.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. V. 16. P. 1181.
25. *Brettar J., Bürgi T., Donnio B., Guillon D., Klappert R., Scharf T., Deschenaux R.* // *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. № 2. P. 260.
26. *Martínez-Montero I., Bruña S., González-Vadillo A.M., Cuadrado I.* // *Macromolecules.* 2014. V. 47. № 4. P. 1301.
27. *Cazacu M., Munteanu G., Racles C., Vlad A., Marcu M.* // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691. № 17. P. 3700.
28. *Cazacu M., Vlad A., Marcu M., Racles C., Airinei A., Munteanu G.* // *Macromolecules* 2006. V. 39. № 11. P. 3786.
29. *Deriabin K.V., Ignatova N.A., Kirichenko S.O., Novikov A.S., Islamova R.M.* // *Polymer.* 2021. V. 212. P. 123119.
30. *Deriabin K.V., Ignatova N.A., Kirichenko S.O., Novikov A.S., Kryukova M.A., Kukushkin V.Yu., Islamova R.M.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. № 15. P. 2750.
31. *Mei J., Jia X., Lai J., Sun Y., Li C., Wu J., Cao Y., You X., Bao Z.* // *Macromol. Rapid. Commun.* 2016. V. 37. № 20. P. 1667.
32. *Liu L., Liang S., Huang Y., Hu C., Yang J.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 89. P. 12088.
33. *Lai J.-C., Li L., Wang D.-P., Zhang M.-H., Mo S.-R., Wang X., Zeng K.-Y., Li C.-H., Jiang Q., You X.-Z., Zuo J.-L.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. P. 2725.
34. *Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Baranov A.I., Neplokh V., Mitin D.M., Kolesnikov I.E., Dobrynin M.V., Parshina E.K., Mukhin I.S., Islamova R.M.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022. V. 4. № 4. P. 2683.
35. *Dobrynin M.V., Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Starova G.L., Kukushkin V.Yu., Islamova R.M.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021. V. 3. № 2. P. 857.
36. *Dobrynin M.V., Kasatkina S.O., Baykov S.V., Savko P.Y., Antonov N.S., Mikherdov A.S., Boyarskiy V.P., Islamova R.M.* // *Dalton. Trans.* 2021. V. 50. № 42. P. 14994.
37. *Baranovskii E.M., Khistiaeva V.V., Deriabin K.V., Petrovskii S.K., Koshevoy I.O., Kolesnikov I.E., Grachova E.V., Islamova R.M.* // *Molecules.* 2021. V. 26. № 22. P. 6866.
38. *Moran M., Pascual M.C., Cuadrado I., Losada J.* // *Organometallics.* 1993. V. 12. № 3. P. 811.
39. *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science.* 1st ed. / Ed. by A.Togni, T.Nayashi. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995.
40. *Исламова Р.М.* // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 1. С. 133.
41. *Исламова Р.М., Ярмухамедова Э.И.* // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. № 12. С. 2056.
42. *Boudjouk P., AL-Badri Z.M.H., Chauhan B.P.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 21. P. 3468.
43. *Blasco C., Bruña S., Cuadrado I., Delgado E., Hernández E.* // *Organometallics.* 2012. V. 31. № 7. P. 2715.
44. *Herrero M., Alonso B., Losada J., García-Armada P., Casado C.M.* // *Organometallics.* 2012. V. 31. № 17. P. 6344.
45. *Yu G., Suzuki Y., Abe T., Osakada K.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 5. P. 1476.
46. *Kadkin O.N., Galyametdinov Y.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. № 8. P. 675.
47. *Ikeda S., Oyama N.* // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. № 14. P. 1910.
48. *Casado C.M., Moran M., Losada J., Cuadrado I.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. № 7. P. 1668.
49. *Ospina E., Armada M.P.G., Losada J., Alonso B., Casado C.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 9. P. H826.
50. *Abd-El-Aziz A.S., Winram D.J., Shipman P.O., Dalgarikiran S.S., Shipley P., Bichler L., Patrick B.* // *New J. Chem.* 2011. V. 35. № 10. P. 2341.
51. *Pittman C.U.* // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2005. V. 15. № 1. P. 33.
52. *Miles D., Ward J., Foucher D.A.* // *Macromolecules.* 2009. V. 42. № 22. P. 9199.
53. *Rulkens R., Ni Y., Manners I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 26. P. 12121.
54. *Gómez-Elipe P., Resendes R., Macdonald P.M., Manners I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 33. P. 8348.
55. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry* / Ed. by M.A.Brook. New York: Wiley, 1999.
56. *Yilgör E., Yilgör I.* // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. № 6. P. 1165.
57. *Chauhan B.P.S., Rathore J.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 16. P. 5790.

58. Silicon Based Polymers / Ed. by *B.P.S. Chauhan, B. Balagam, J.S. Rathore, A. Sarkar, F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury* Dordrecht: Springer Netherlands. 2008. P. 3.
59. *Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 7. P. 759.
60. *Кошелев Ф.Ф., Конев А.Е., Буканов А.М.* Общая технология резины. М.: Химия, 1978.
61. *Deriabin K.V., Lobanovskaia E.K., Novikov A.S., Islamova R.M.* // Org. Biomol. Chem. 2019. V. 17. № 22. P. 5545.
62. Handbook of antistatics / Ed. by *J. Pionteck, G. Wypych*. Toronto: ChemTec Publ. 2016.
63. *Hogan T.E., Hergenrother W.L., DeTrano M.* Pat. 6399692B2 USA. 2002.
64. *Fujiki H., Matsubayashi S., Kanto K., Suzuki T.* Pat. 20150348670A1 USA. 2015.
65. Conductive Coatings for Textiles. Smart Textile Coatings and Laminates / Ed. by *L. Wang, X. Wang, T. Lin*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010.
66. The Story of Semiconductors / Ed. by *J.W. Orton*. Oxford: Oxford Univ. Press. 2008.
67. *Nakamura T.* Pat. 5725922A USA. 1998.
68. *Blauch D.N., Saveant J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 9. P. 3323.
69. *Gan L., Suchand Sangeeth C.S., Yuan L., Jańczewski D., Song J., Nijhuis C.A.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 97. P. 282.
70. *Pietschnig R.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 19. P. 5216.

ИЗГИБНАЯ ЖЕСТКОСТЬ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК НА МЕМБРАНЕ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2022 г. И. В. Михайлов^{а,*}, А. А. Даринский^а, Т. М. Бирштейн^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: I.V.Mikhailov-IMC.RAS@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 30.07.2022 г.

Принята к публикации 01.08.2022 г.

Развита теория наведенной изгибной жесткости плоских полимерных щеток, симметрично привитых к обеим поверхностям мембраны конечной толщины и погруженных в низкомолекулярный растворитель. Для построения теории использованы как аналитический, так и численный варианты метода самосогласованного поля. Определены зависимости среднего и гауссового модулей Хельфриха щеток от степени полимеризации, параметра разветвленности и плотности прививки цепей к поверхностям мембраны. Показано, что с ростом толщины мембраны абсолютные значения обоих модулей увеличиваются. При этом меняется соотношение между модулями для линейных и разветвленных цепей при одинаковых степенях полимеризации и плотностях прививки. Для тонких мембран модули изгибной жесткости для щеток из линейных цепей больше, чем для щеток из разветвленных цепей. Однако с увеличением собственной толщины мембраны модули щеток из разветвленных макромолекул могут сравняться по величине и даже превзойти модули щеток, образованных их линейными аналогами.

DOI: 10.31857/S2308114722700194

ВВЕДЕНИЕ

Различные мембранные системы, в частности липосомы (липидные бислоиные везикулы), используются как контейнеры для направленной доставки лекарств или генов в клетки живых организмов. Однако фосфолипидные контейнеры могут быть быстро обнаружены системой мононуклеарных фагоцитов и поглощены печенью и селезенкой [1, 2]. Времена их циркуляции в крови малы, поскольку процессы распознавания, связывания и поглощения происходят в течение нескольких минут [3]. Распознавание липосом может быть предотвращено путем ковалентного связывания цепей полиэтиленгликоля с фосфолипидами, что приводит к более длительному удержанию везикул в крови [4, 5]. В то же время ПЭГ как средство для создания “липосом-невидимок” имеет существенный недостаток из-за своего линейного строения: количество концевых групп для дальнейшей функционализации в нем крайне мало [4, 5]. Хорошей альтернативой ПЭГ для направленной доставки лекарств является разветвленный полиглицерин, который обладает высокой биосовместимостью и растворимостью в воде и имеет большую долю гидроксильных групп, способных к функционализации [6–9]. Кроме того, разветвленный полиглицерин

проявляет повышенное отталкивание белков по сравнению с ПЭГ [10, 11].

Альтернативой модифицированным липосомам для инкапсуляции различных веществ могут служить полимеросомы. Как правило, полимеросомы собираются из линейных трехблочных сополимеров (например, из полипропиленоксида в качестве среднего блока и сополимера метилметакрилата и глицерина в качестве внешних блоков [12]). Также гигантские везикулы могут быть образованы путем объединения линейных и сверхразветвленных полимеров (например, бислоев, состоящих из диблоков полистирола и гиперразветвленного полиглицерина [13]).

Липосомы, декорированные гидрофильными полимерами, и полимеросомы могут рассматриваться как гидрофобные мембраны, покрытые гидрофильными цепями. Степень покрытия может быть охарактеризована плотностью прививки, которая равна количеству полимерных цепей на единицу площади поверхности мембраны. Со структурной точки зрения полимеросомы имеют более высокую толщину гидрофобного слоя, чем липосомы. Толщина данного слоя может варьироваться в довольно широком диапазоне и может быть такой же и даже большей, чем толщина гидрофильного полимерного покрытия. Увеличение

толщины вызывает повышение жесткости мембраны при изгибе и, как следствие, приводит к росту размера везикулы. Вот почему полимерсома обычно имеют больший диаметр и объем инкапсуляции, чем липосомы (см., например, обзор [14]).

Если плотность прививки достаточно высока, так что привитые макромолекулы образуют полимерную щетку, ее влияние на изгибную жесткость мембраны становится значительным. Из-за взаимодействия между привитыми макромолекулами в щетке возникает дополнительный вклад в изгибную жесткость мембраны (так называемая наведенная изгибная жесткость). Наведенная изгибная жесткость может быть сравнима с собственной жесткостью “голой” мембраны или даже значительно превышать ее и, как следствие, определять размер, форму и стабильность модифицированных наномембран.

Изгибная жесткость липидных мембран, полимерных щеток или других тонких нанослоев характеризуется средним κ_C и гауссовым κ_G модулями. Энергия деформации \mathcal{F}_{def} тонкой мембраны, согласно теории Хельфриха [15], может быть представлена в следующей форме:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{def} &= \int_S \Delta F(R_1, R_2) dS = \\ &= \int_S \left[\frac{1}{2} \kappa_C \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{R_0} \right)^2 + \frac{\kappa_G}{R_1 R_2} \right] dS \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $\Delta F(R_1, R_2)$ изменение свободной энергии (на единицу площади) в каждой точке поверхности мембраны, равномерно изогнутой с локальными радиусами кривизны R_1 и R_2 , $1/R_0$ – спонтанная кривизна, интеграл берется по площади срединной поверхности мембраны. При симметричном строении мембраны $1/R_0 = 0$, и исходным состоянием с нулевой энергией является плоская конфигурация ($1/R_1 = 1/R_2 = 0$).

Если мембрана образует везикулу, средний модуль κ_C определяет ее равновесный размер и амплитуду отклонения от равновесной сферической формы. Гауссов модуль κ_G характеризует топологическую стабильность мембранных систем. Когда он принимает отрицательные значения, стабильной является односвязная поверхность типа везикулы. Если κ_G положителен, липидная система формирует сложные сетчатые структуры, подобные пористой губке. Однако в случае замкнутой поверхности интегральный вклад гауссова члена в упругую энергию, согласно теореме Гаусса–Бонне, остается постоянным [16]:

$$\int_S \frac{1}{R_1 R_2} dS = 4\pi(1 - \Gamma), \quad (2)$$

где Γ – целочисленная константа, определяемая типом поверхности (родом поверхности). $\Gamma = 0$ для квазисферической замкнутой поверхности, $\Gamma = 1$ для тороидальной поверхности, $\Gamma = 2$ для двойного тороида и т.д. В результате правая часть уравнения (1) всегда остается постоянной, и равновесный размер липосом определяется только средним модулем.

Значения κ_C и κ_G можно найти из анализа инкрементного увеличения свободной энергии плоской мембраны при ее изгибе в сферическую, $\Delta F(R_1 = R_2 = R)$ и в цилиндрическую, $\Delta F(R_1 = R, 1/R_2 = 0)$ поверхности. Обычно предполагается, что наведенная изгибная жесткость привитых щеток аддитивно складывается с собственной жесткостью “голой” мембраны.

Существует ряд теоретических работ, в которых исследована зависимость наведенной изгибной жесткости полимерных щеток, состоящих из линейных цепей, от плотности прививки и молекулярной массы привитых цепей, а также качества растворителя [17, 18]. В нашей предыдущей работе [19] теория была обобщена для случая щеток, образованных разветвленными макромолекулами. При этом рассматривались два предельных случая: непроницаемая и проницаемая для цепей мембрана. В первом случае количество цепей с обеих сторон мембраны оставалось неизменным при ее изгибе. Во втором случае цепи могли свободно перераспределяться при изгибе с вогнутой на выпуклую сторону мембраны, чтобы компенсировать увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия. В случае непроницаемой мембраны модули наведенной изгибной жесткости в хорошем растворителе зависят от структурных параметров привитых цепей следующим образом:

$$\frac{\kappa_C}{k_B T} = \frac{9(2\nu^4)^{1/3}}{16} \left(\frac{\pi\eta}{2} \right)^{-2/3} N^3 \sigma^{7/3}, \quad (3)$$

$$\frac{\kappa_G}{k_B T} = \frac{12(2\nu^4)^{1/3}}{35} \left(\frac{\pi\eta}{2} \right)^{-2/3} N^3 \sigma^{7/3} \quad (4)$$

Здесь N – степень полимеризации, σ – плотность прививки, ν – второй вириальный коэффициент, η – коэффициент, характеризующий топологию привитых цепей. Для линейных цепей $\eta = 1$, а для любых разветвленных полимеров $\eta \geq 1$. Способы вычисления топологических коэффициентов η для различных макромолекулярных архитектур, включая звезды, дендроны, гребнеобразные, а также циклические полимеры, обобщены в работах [20–22].

Интересно, что соотношение

$$\frac{\kappa_G}{\kappa_C} = -\frac{64}{105} \quad (5)$$

не зависит от η , т.е. от архитектуры цепей в щетке.

Когда цепи могут проходить сквозь мембрану (такое возможно, например, для жидкой липидной мембраны), модули намного меньше и существенно слабее зависят от степени полимеризации:

$$\frac{\kappa_C^*}{k_B T} = \frac{9(2v^4)^{1/3}}{16} \left(\frac{\pi\eta}{2}\right)^{-4/3} N^2 \sigma^{5/3}, \quad (6)$$

$$\frac{\kappa_G^*}{k_B T} = \frac{12(2v^4)^{1/3}}{35} \left(\frac{\pi\eta}{2}\right)^{-2/3} N^3 \sigma^{7/3} \quad (7)$$

Главный вывод, следующий из формул (3)–(7) состоит в том, что при одинаковых степенях полимеризации N и плотностях прививки σ абсолютные значения модулей уменьшаются с ростом разветвленности привитых цепей.

Однако приведенные выше теоретические зависимости получены при предположении, что собственная толщина мембраны мала по сравнению с толщиной щетки, и ее влиянием на наведенную жесткость можно пренебречь. В то же время, как уже говорилось выше, для ряда систем, в частности полимерсом, собственная толщина мембраны может быть того же порядка, что и толщина щетки. В настоящей работе показано, что при реалистических значениях толщины мембраны ее влияние на наведенную изгибную жесткость может быть очень существенным. Как и в работе [19], мы применяем два взаимодополняющих варианта метода самосогласованного поля (ССП): аналитический метод, использующий приближение сильного растяжения цепей, и численный решеточный метод Схойтенса–Флира.

Статья структурирована следующим образом. Сначала приведено описание применяемой модели мембраны с конечной толщиной и моделей привитых цепей. Далее рассмотрены аналитический и численный варианты метода самосогласованного поля, используемые для расчета наведенной изгибной жесткости мембраны. Затем представлены результаты аналитического подхода, учитывающего эффект собственной толщины мембраны. Изложенная в настоящей работе теория является обобщением теории, развитой ранее для расчета наведенной изгибной жесткости щеток, состоящих из цепей, плотно привитых к обеим сторонам очень тонкой мембраны, когда влиянием собственной толщины мембраны можно пренебречь. Кроме случая хорошего растворителя, который рассматривался в работе [19], в настоящей работе проанализирован случай тетра-растворителя. Результаты аналитической теории сопоставлены с результатами, полученными с помощью численного варианта метода самосогласованного поля. В разделе, посвященном обсуждению результатов, изложены некоторые рекомендации по применению развитой теории к реальным мембранным системам.

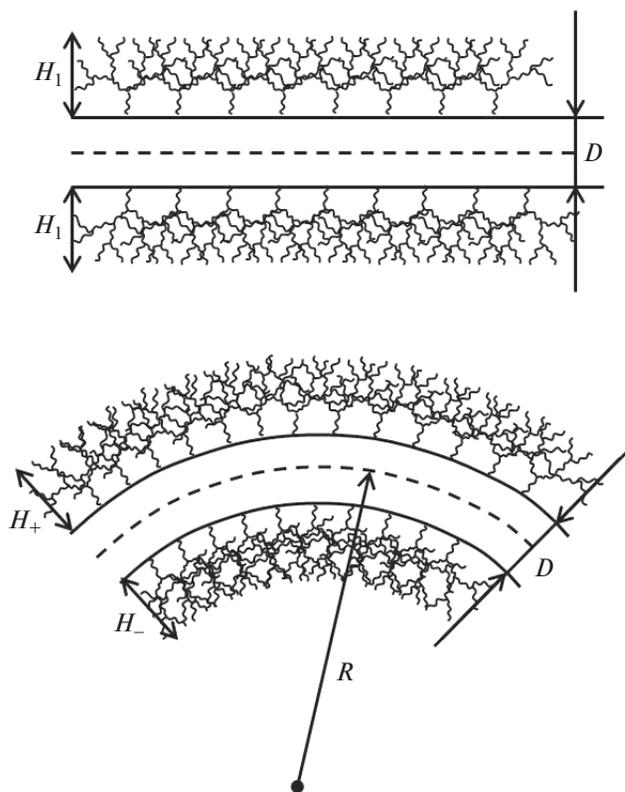


Рис. 1. Поперечное сечение полимерной щетки в плоской (верхний рисунок) и изогнутой (нижний рисунок) конфигурациях. Разветвленные полимерные цепи привиты с двух сторон к мембране с толщиной D . Пунктирные линии показывают срединные линии мембран.

МОДЕЛЬ

Объектом исследования в настоящей работе является мембрана конечной толщины D , декорированная с обеих сторон полимерными цепями различного строения (рис. 1).

Модель мембраны

Для общности мы предполагаем, что мембрана состоит из жидкого несжимаемого материала, и количество материала на единичную площадь s_0 срединной поверхности мембраны при изгибе остается постоянным. Объемная доля частиц, из которых состоит мембрана, определяется выражением

$$\Phi_m = \frac{v_0}{2d_0 s_0}, \quad (8)$$

где v_0 — объем одной частицы в мембране (мономерного звена полимерной цепи в полимеросоме или липида в липосоме), $d_0 = D/2$ — половина толщины мембраны.

При цилиндрическом изгибе объем мембраны $V(R)$ и площадь ее срединной поверхности $S(R)$ зависят от радиуса кривизны R как

$$V(R) = \pi l [(R+d(R))^2 - (R-d(R))^2] = 4\pi l R d(R), \quad (9)$$

$$S(R) = 4\pi l R \quad (10)$$

(l – длина мембраны как цилиндра).

При условии несжимаемости мембраны объемная доля $\varphi = \text{const}$, таким образом, можно составить равенство

$$\varphi_m = \frac{v_0}{2d_0 s_0} = \frac{S(R)}{s_0} v_0 \frac{1}{V(R)} = \frac{v_0}{2d(R) s_0}, \quad (11)$$

из которого следует, что толщина мембраны сохраняется при любом радиусе кривизны цилиндрического изгиба:

$$d(R) = d_0 \quad (12)$$

При сферическом изгибе величины $V(R)$ и $S(R)$ меняются по другим законам:

$$V(R) = \frac{4}{3} \pi [(R+d(R))^3 - (R-d(R))^3] = 8\pi R^2 d(R) \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{d(R)}{R} \right)^2 \right], \quad (13)$$

$$S(R) = 4\pi R^2 \quad (14)$$

Следовательно, при сохранении количества материала мембраны на единицу площади срединной поверхности и соблюдении условия несжимаемости

$$\varphi_m = \frac{v_0}{2d_0 s_0} = \frac{S(R)}{s_0} v_0 \frac{1}{V(R, d)} = \frac{v_0}{2s_0 d(R)} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{d(R)}{R} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (15)$$

толщина мембраны немного уменьшается с ростом кривизны $1/R$:

$$\frac{d_0}{d(R)} = 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{d(R)}{R} \right)^2. \quad (16)$$

Точное аналитическое решение данного уравнения выглядит так

$$\frac{d(R)}{d_0} = 2 \frac{R}{d_0} \sinh \left\{ \frac{1}{3} \text{Arsinh} \left(\frac{1}{3} \frac{d_0}{R} \right) \right\} \quad (17)$$

Зависимость $d(R)$ можно представить в виде разложения по малому параметру d_0/R :

$$d(R) = d_0 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{d_0}{R} \right)^2 + \dots \right] \quad (18)$$

Как будет показано далее, при расчете модулей наведенной изгибной жесткости квадратичным

членом и членами более высокого порядка в разложении (18) можно пренебречь. Значит, толщину мембраны при сферическом изгибе можно также в хорошем приближении считать неизменной для слабо изогнутых мембран.

Модель полимерной щетки

Предполагается что привитые цепи состоят из одинаковых мономерных звеньев и различаются только степенью полимеризации, т.е. числом N звеньев, а также параметром η , характеризующим топологию цепей. Все спейсеры в разветвленных цепях описываются моделью свободносочлененной цепи с длиной статистического сегмента a . В дальнейшем все пространственные характеристики будут выражаться в единицах длины a . Плотность прививки цепей характеризуется безразмерным отношением $\sigma = a^2/s$, где s – площадь, приходящаяся на одну привитую цепь на одной из сторон мембраны. Значения σ соответствуют так называемому “режиму щетки”, при котором межмолекулярные взаимодействия привитых цепей доминируют над внутримолекулярными. Мы также предполагаем, что число привитых цепей на каждой стороне мембраны не меняется при ее изгибе.

МЕТОД

Изменение свободной энергии при изгибной деформации привитых полимерных бислоев мы рассчитываем методом самосогласованного поля. Метод основан на предположении о равномерном распределении плотности полимера вдоль каждого единичного слоя, параллельного плоскости прививки. Другими словами, объемная доля полимера $\varphi(r)$ в точке, находящейся на расстоянии r от плоскости прививки, зависит только от координаты r . Такое приближение справедливо, если поперечные размеры привитых цепей заметно превышают расстояния между соседними точками прививки. В этом случае соседние цепи существенно перекрываются, что сглаживает неоднородность распределения объемной доли полимера вдоль поверхности. Тот факт, что распределение плотности $\varphi(r)$ (как и другие характеристики щетки) предполагаются зависимыми только от координаты r , направленной нормально к поверхности прививки, позволяет свести задачу к рассмотрению одномерного случайного блуждания мономерных звеньев цепи вдоль данной координаты. Рассмотрение ансамбля привитых цепей заменяется рассмотрением отдельной цепи со средним распределением плотности мономерных звеньев $\varphi(r)$. Взаимодействие такой цепи с окружающими цепями учитывается не явным образом, а с помощью эффективного поля

$u(r)$ (эффективного химического потенциала), созданного самой цепью и ее окружением.

Свободная энергия (в единицах $k_B T$), приходящаяся на единицу площади срединной поверхности, состоит из двух вкладов:

$$F = F_{int} + F_{conf}. \quad (19)$$

Первый вклад F_{int} отвечает за объемные взаимодействия привитых цепей. Он может быть найден путем интегрирования плотности объемных взаимодействий f_{int} по всему объему щетки:

$$F_{int} = \frac{a^2}{S} \int_S f_{int} \{ \varphi(z) \} L(z) dz, \quad (20)$$

где S – площадь срединной поверхности, $L(z)dz$ – объем слоя толщины dz , который находится на расстоянии z от начала радиус-вектора \mathbf{R} кривизны изгиба (или от поверхности прививки в плоской конфигурации).

$$S = l^2,$$

$L(z) = l$ – плоская конфигурация ($m = 1$)

$$S = 2\pi lR, \quad L(z) = 2\pi lz$$

– цилиндрическая конфигурация ($m = 2$)

$$S = 4\pi R^2, \quad L(z) = 4\pi z^2 \quad (21)$$

– сферическая конфигурация ($m = 3$)

Здесь и далее индексами $m = 1, 2, 3$ обозначены плоская, цилиндрическая и сферические геометрии поверхности прививки соответственно.

Плотность свободной энергии объемных взаимодействий f_{int} может быть получена из энергии смещения Флори f_{FH} как функции объемной доли полимера φ после вычитания энергии при бесконечном разбавлении $f_{FH}(\varphi \rightarrow 0)$:

$$\begin{aligned} f_{int} &= f_{FH}(\varphi) - f_{FH}(\varphi \rightarrow 0) = \\ &= (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi(1 - \varphi) - \varphi(\chi - 1). \end{aligned} \quad (22)$$

Параметр Флори–Хаггинса χ определяет качество растворителя: $\chi = 0$ соответствует атермическому растворителю, $\chi < 0.5$ – хорошему растворителю, $\chi = 0.5$ – тета-растворителю и $\chi > 0.5$ – плохому растворителю. Конформационный вклад F_{conf} в свободную энергию отражает изменение конформационной энтропии привитых цепей при изгибе и может быть определен различными способами в зависимости от выбранного подхода.

В настоящей работе использованы два взаимодополняющих подхода: аналитический метод ССП и численный метод ССП Схойтенса–Флира, успешно примененные ранее [18, 19] для оценки изгибной жесткости полимерных щеток на тонкой мембране в хорошем растворителе. Аналитический подход основан на приближении силь-

ного гауссового растяжения цепей [23]. Его преимуществом является возможность получения функциональных зависимостей модулей Хельфриха от структурных характеристик щетки. Численный подход свободен от ограничений, налагаемых приближением сильного растяжения цепей, но требует отдельных расчетов для каждого набора параметров. Его результаты могут служить тестом для проверки справедливости аналитических формул, а также для оценки модулей за пределами области применимости аналитического подхода.

Аналитический подход

Аналитический подход предполагает, что для каждого малого участка цепи конформационная энергия рассчитывается как энергия упругого растяжения гауссовой цепи:

$$\delta F_{conf} = \frac{3}{2a^2} \frac{\delta z^2}{\delta n} \quad (23)$$

Другими словами, каждый сегмент цепи, содержащий δn мономерных звеньев, считается растянутым на величину δz перпендикулярно к поверхности прививки. Кроме гауссовой (линейной) упругости макромолекул, предполагается также возможность распределения концевых мономерных звеньев цепей по всей щетке без ограничений на нахождение вблизи поверхности прививки (отсутствие так называемой “мертвой зоны”). Как было показано в работе [24], это условие выполняется для слабо изогнутых щеток.

Эффективный химический потенциал $u(r)$ определяется из соотношения

$$u(r) = a^3 \frac{\delta f_{int} \{ \varphi(r) \}}{\delta \varphi(r)} \quad (24)$$

В работах [25, 26] показано, что потенциал $u(r)$ для щетки в режиме линейной упругости имеет параболическую форму:

$$u(r) = \frac{3}{2a^2} k^2 (H^2 - r^2), \quad (25)$$

где H – толщина щетки, k – преобразованный топологический параметр

$$k = \frac{\pi \eta}{2N}, \quad (26)$$

пропорциональный топологическому параметру η , который повышается с увеличением разветвленности цепей в щетке.

Для достаточно малых значений локальной плотности мономерных звеньев ($\varphi \ll 1$) плотность осмотической части f_{int} свободной энергии (см.

уравнение (22)) можно представить в виде степенного ряда по малому параметру φ :

$$a^3 f_{int}(\varphi) = v\varphi^2 + w\varphi^3 + \dots, \quad (27)$$

где $v = (1 - 2\chi)/2$ и $w = 1/6$ – второй и третий виртуальный коэффициенты соответственно.

С помощью уравнений (27) и (25), можно получить распределение объемной доли полимера в условиях хорошего ($0 < \chi < 0.5$) и тета-растворителей:

$$\varphi(r) = \frac{3}{4v} k^2 (H^2 - r^2), \quad \text{хороший растворитель}$$

$$\varphi(r) = \frac{\sqrt{3}}{k} \sqrt{H^2 - r^2}, \quad \text{тета-растворитель} \quad (28)$$

Распределение объемной доли полимера должно удовлетворять условию нормировки

$$\int_{r=0}^{r=H_{(m)\pm}} \varphi(r) \left(1 \pm \frac{d}{R} \pm \frac{r}{R}\right)^{m-1} dr = N\sigma \quad (29)$$

Из этого условия можно получить выражение для толщины щетки H_1 в плоской конфигурации:

$$\frac{H_1}{a} = \left(\frac{2vN\sigma}{k^2}\right)^{1/3} = \left(\frac{8v}{\pi^2\eta^2}\right)^{1/3} N\sigma^{1/3},$$

хороший растворитель

$$\frac{H_1}{a} = \left(\frac{4N\sigma}{\sqrt{3}\pi k}\right)^{1/2} = \left(\frac{8}{\sqrt{3}\pi^2\eta}\right)^{1/2} N\sigma^{1/2}, \quad (30)$$

тета-растворитель

Выражения для толщины $H_{(m)+}$ и $H_{(m)-}$ щеток на вогнутой и выпуклой поверхностях мембраны с радиусами кривизны $R - d$ и $R + d$ могут быть представлены в виде разложения в ряд по малому параметру H_1/R :

$$H_{(m)\pm} = H_1 \left(1 + a_{(m)\pm} \frac{H_1}{R} + b_{(m)\pm} \frac{H_1^2}{R^2} + \dots\right). \quad (31)$$

Коэффициенты $a_{(m)\pm}$ и $b_{(m)\pm}$ могут быть получены из условия (29).

Свободная энергия объемных взаимодействий на единицу площади срединной поверхности может быть рассчитана с помощью формул

$$F_{int(m)\pm} = v \frac{k_B T}{a^2} \int_{r=0}^{r=H_{(m)\pm}} \varphi^2(r) \left(1 \pm \frac{d}{R} \pm \frac{r}{R}\right)^{m-1} dr,$$

хороший растворитель

$$F_{int(m)\pm} = w \frac{k_B T}{a^2} \int_{r=0}^{r=H_{(m)\pm}} \varphi^3(r) \left(1 \pm \frac{d}{R} \pm \frac{r}{R}\right)^{m-1} dr, \quad (32)$$

тета-растворитель

Исходя из условия минимизации свободной энергии $\frac{\delta F\{\varphi\}}{\delta\varphi} = 0$, легко показать, что конформационный вклад в свободную энергию может быть представлен в виде

$$F_{conf(m)\pm} = \int_{r=0}^{r=H_{(m)\pm}} \frac{3k^2}{2} \varphi(r) r^2 \left(1 \pm \frac{d}{R} \pm \frac{r}{R}\right)^{m-1} dr, \quad (33)$$

как для хорошего, так и для тета-растворителя.

Согласно приведенным выше уравнениям для монослоя привитого полимера, объемный и конформационный вклады в свободную энергию пропорциональны друг другу и имеют вид

$$F_{int(1)} = 2F_{conf(1)} = \frac{3}{10v} k^4 \left(\frac{H_1}{a}\right)^5 = \frac{3}{5} (\pi v \eta)^{2/3} N\sigma^{5/3},$$

хороший растворитель

$$F_{int(1)} = F_{conf(1)} = \frac{3\sqrt{3}\pi}{32} k^3 \left(\frac{H_1}{a}\right)^4 = \frac{\sqrt{3}\pi^2}{4} \eta N\sigma^2, \quad (34)$$

тета-растворитель

Изменение объемного и конформационного вкладов при изгибе щетки может быть также представлено в виде ряда Маклорена:

$$\Delta F_{int(m)\pm}(R) = F_{(1)int} \left(1 + a_{int(m)\pm} \frac{H_1}{R} + b_{int(m)\pm} \frac{H_1^2}{R^2} + \dots\right), \quad (35)$$

и

$$\Delta F_{conf(m)\pm}(R) = F_{(1)conf} \left(1 + a_{conf(m)\pm} \frac{H_1}{R} + b_{conf(m)\pm} \frac{H_1^2}{R^2} + \dots\right) \quad (36)$$

Коэффициенты $a_{int(m)\pm}$, $b_{int(m)\pm}$, $a_{conf(m)\pm}$, $b_{conf(m)\pm}$ могут быть получены с помощью уравнений (28)–(33). Далее будут представлены результаты расчета этих коэффициентов и получены выражения для модулей изгибной жесткости, которые затем будут сопоставлены с результатами численного метода ССП.

Численный подход

Численный вариант метода ССП Схойтенса–Флира основан на среднеполевом и решеточном приближениях. Пространство представляется как решетка с характерным размером узлов a и фиксированным объемом на один узел a^3 (далее параметр a будет использоваться как единица длины). Узлы решетки расположены в слоях с номерами $z = 1, z_{max}$. Число узлов решетки в z -м слое $L(z)$ зависит от геометрии системы (см. уравнение (21)).

Для концевых слоев решетки применялись периодические зеркальные условия. Первые сег-

Таблица 1. Коэффициенты, характеризующие изменение толщины щеток на вогнутой (–) и выпуклой (+) сторонах мембраны при цилиндрической ($m = 2$) и сферической ($m = 3$) изгибных деформациях

Растворитель	m	$a_- = -a_+$	b_{\pm}
Хороший	2	$\frac{1}{8} + \frac{\omega}{3}$	$\left(\frac{1}{8} + \frac{\omega}{3}\right)\left(\frac{3}{8} + \frac{2\omega}{3}\right) \pm \frac{\beta}{3}$
	3	$\frac{1}{4} + \frac{2\omega}{3}$	$\left(\frac{1}{4} + \frac{2\omega}{3}\right)\left(\frac{3}{4} + \frac{4\omega}{3}\right) - \left(\frac{\omega^2}{3} + \frac{\omega}{4} + \frac{1}{15}\right) \pm \frac{\beta}{3}$
Тета	2	$\frac{2}{3\pi} + \frac{\omega}{2}$	$\left(\frac{2}{3\pi} + \frac{\omega}{2}\right)\left(\frac{5}{3\pi} + \frac{3\omega}{4}\right) \pm \frac{\beta}{2}$
	3	$\frac{4}{3\pi} + \frac{2\omega}{2}$	$\left(\frac{4}{3\pi} + \frac{2\omega}{2}\right)\left(\frac{10}{3\pi} + \frac{6\omega}{4}\right) - \left(\frac{\omega^2}{2} + \frac{4\omega}{3\pi} + \frac{1}{8}\right) \pm \frac{\beta}{3}$

менты каждой привитой цепи были прикреплены к поверхности прививки, т.е. были зафиксированы в слое, прилегающем к мембране. Для щеток, привитых к обеим сторонам изогнутой мембраны, первые сегменты были закреплены в слоях решетки $z = R - d - 1$ и $z = R + d$, где R – радиус кривизны, d – половина толщины мембраны.

Привитые цепи моделировались как свободносочлененные. В данной модели два связанных сегмента всегда занимают соседние узлы решетки, а дальними корреляциями пренебрегается. Следовательно, перекрывание сегментов в одном узле решетки, в принципе, разрешено, но в среднем по слою решетки практически предотвращается за счет соблюдения условия несжимаемости.

В основе численного метода ССП лежит оптимизация функционала свободной энергии \mathcal{F} для каждой стороны двуслойной щетки

$$\mathcal{F}\{u, \varphi\} = F_{conf}\{\varphi[u]\} + F_{int}\{\varphi\} + \sum_z \Lambda(z)(\varphi(z) + \varphi_s(z) - 1) \quad (37)$$

путем оптимизации функции объемной доли полимерных цепей $\varphi(z)$ в соответствии с функцией сопряженного химического потенциала $u(z)$. Значения вектора $\Lambda(z)$, задающие поле Лагранжа, вычисляются в ходе итеративной процедуры так, чтобы функционал принимал минимальное значение. В отличие от аналитического подхода в численном методе конформационная энергия вычисляется как отрицательный логарифм статистической суммы всех возможных конформаций привитых цепей на решетке в эффективном внешнем поле $u(z)$ за вычетом работы этого поля. Детали численного метода подробно описаны в наших предыдущих работах [18, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты аналитического подхода

Коэффициенты из уравнений (31), (35), (36) представлены в табл. 1–3. Во всех таблицах приведенная толщина мембраны d/H_1 обозначается как ω . Коэффициенты a_{int+} и a_{int-} , а так же a_{conf+} и a_{conf-} (табл. 2 и 3) одинаковы по величине, но отличаются по знаку (вследствие специфической симметрии рассмотренных систем), поэтому полное изменение $\Delta F(R)$ свободной энергии, равное сумме изменений свободной энергии привитых полимерных слоев на вогнутой (–) (35) и на выпуклой (+) (36) сторонах изогнутой мембраны, не содержит линейного члена H_1/R . В конечном итоге $\Delta F(R)$ может быть представлено в виде функции квадрата кривизны $1/R^2$ срединной поверхности изогнутой мембраны как

$$\Delta F_{(m)}(R) = \frac{H_1^2}{R^2} [(b_{int(m)-} + b_{int(m)+})F_{int(1)} + (b_{conf(m)-} + b_{conf(m)+})F_{conf(1)} + \sigma\alpha_{(m)}^2]. \quad (38)$$

После подстановки всех необходимых коэффициентов из табл. 1–3 в формулу (38) изменение свободной энергии записывается при цилиндрическом изгибе в виде

$$\Delta F_{(2)}(R) = \frac{H_1^2}{R^2} \cdot \left[\frac{9}{128v} k^4 \left(\frac{H_1}{a}\right)^5 \left(1 + \frac{8}{3}\omega\right)^2 \right],$$

хороший растворитель

$$\Delta F_{(2)}(R) = \frac{H_1^2}{R^2} \cdot \left[\frac{2}{\sqrt{3}\pi} k^3 \left(\frac{H_1}{a}\right)^5 \left(1 + \frac{3\pi}{4}\omega\right)^2 \right], \quad (39)$$

тета-растворитель

а при сферическом изгибе как

$$\Delta F_{(3)}(R) = \frac{H_1^2}{R^2} \cdot \left[\frac{k^4}{v} \left(\frac{H_1}{a}\right)^5 \left(\frac{219}{1120} + \frac{9}{8}\omega + \frac{7}{5}\omega^2\right) \right],$$

хороший растворитель

Таблица 2. Коэффициенты, характеризующие изменение энергии объемных взаимодействий в щетке на вогнутой (–) и выпуклой (+) сторонах мембраны при цилиндрической ($m = 2$) и сферической ($m = 3$) изгибных деформациях

Растворитель	m	$a_{int\pm}$	$b_{int\pm}$
Хороший	2	$5a_{\pm} \pm \frac{5}{16} \pm \omega$	$10a_{\pm}^2 \pm 5a_{\pm} \left(\omega + \frac{3}{8} \right) + 5b_{\pm}$
	3	$5a_{\pm} \pm \frac{5}{8} \pm 2\omega$	$10a_{\pm}^2 \pm 10a_{\pm} \left(\omega + \frac{3}{8} \right) + 5b_{\pm} + \omega^2 + \frac{5}{8}\omega + \frac{1}{7}$
Тета	2	$4a_{\pm} \pm \frac{16}{15\pi} \pm \omega$	$6a_{\pm}^2 \pm 4a_{\pm} \left(\omega + \frac{4}{3\pi} \right) + 4b_{\pm}$
	3	$4a_{\pm} \pm \frac{32}{15\pi} \pm 2\omega$	$6a_{\pm}^2 \pm 8a_{\pm} \left(\omega + \frac{4}{3\pi} \right) + 4b_{\pm} + \omega^2 + \frac{32}{15\pi}\omega + \frac{1}{6}$

Таблица 3. Коэффициенты, характеризующие изменение конформационной свободной энергии щеток на вогнутой (–) и выпуклой (+) сторонах мембраны при цилиндрическом ($m = 2$) и сферическом ($m = 3$) изгибах

Растворитель	m	$a_{conf\pm}$	$b_{conf\pm}$
Хороший	2	$5a_{\pm} \pm \frac{5}{8} \pm \omega$	$10a_{\pm}^2 \pm 5a_{\pm} \left(\omega + \frac{3}{4} \right) + 5b_{\pm}$
	3	$5a_{\pm} \pm \frac{5}{4} \pm 2\omega$	$10a_{\pm}^2 \pm 10a_{\pm} \left(\omega + \frac{3}{4} \right) + 5b_{\pm} + \omega^2 + \frac{5}{4}\omega + \frac{3}{7}$
Тета	2	$4a_{\pm} \pm \frac{32}{15\pi} \pm \omega$	$6a_{\pm}^2 \pm 4a_{\pm} \left(\omega + \frac{8}{3\pi} \right) + 4b_{\pm}$
	3	$4a_{\pm} \pm \frac{64}{15\pi} \pm 2\omega$	$6a_{\pm}^2 \pm 8a_{\pm} \left(\omega + \frac{8}{3\pi} \right) + 4b_{\pm} + \omega^2 + \frac{64}{15\pi}\omega + \frac{1}{2}$

$$\Delta F_{(3)}(R) = \frac{H_1^2}{R^2} \cdot \left[\frac{2}{\sqrt{3\pi}} k^3 \left(\frac{H_1}{a} \right)^4 \left(1 + \frac{3\pi}{4} \omega \right)^2 \right], \quad (40)$$

тета-растворитель

$$\kappa_G = \frac{\sqrt{3\pi}}{16} k^3 H_1^6 \left(1 + \frac{32}{\pi} \omega + 18\omega^2 \right), \quad (42)$$

тета-растворитель

Средний модуль изгибной жесткости $\kappa_C = 2\Delta F_{(2)}(R)R^2$ (удвоенный коэффициент пропорциональности между изменением свободной энергии $\Delta F_{(2)}$ при цилиндрическом изгибе и квадратом кривизны $1/R^2$) может быть записан в виде

$$\frac{\kappa_C}{k_B T} = \frac{9}{64\nu} k^4 \left(\frac{H_1}{a} \right)^7 \left(1 + \frac{8}{3} \omega \right)^2,$$

хороший растворитель

$$\frac{\kappa_C}{k_B T} = \frac{4}{\sqrt{3\pi}} k^3 \left(\frac{H_1}{a} \right)^6 \left(1 + \frac{3\pi}{4} \omega \right)^2, \quad (41)$$

тета-растворитель

а гауссов модуль как

$$\kappa_C = -\frac{6}{35} k^4 H_1^7 \left(1 + \frac{35}{4} \omega + \frac{35}{2} \omega^2 \right),$$

хороший растворитель

Из приведенных формул видно, что рост толщины мембраны приводит к увеличению абсолютных значений обоих модулей.

Выражения для модулей изгибной жесткости также можно представить в виде зависимостей от средней толщины (первого момента функции распределения объемной доли полимера $\langle H \rangle$) щетки в плоской конфигурации.

Средний модуль имеет вид

$$\kappa_C(D) = \kappa_C(0) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{D}{\langle H \rangle} \right)^2 \quad (43)$$

Гауссов модуль равен

$$\kappa_C(D) = \kappa_C(0) \left(1 + \frac{27}{32} \frac{D}{\langle H \rangle} + \frac{63}{256} \frac{D^2}{\langle H \rangle^2} \right),$$

хороший растворитель

$$\kappa_G(D) = \kappa_G(0) \left(1 + \frac{128}{15\pi^2} \frac{D}{\langle H \rangle} + \frac{8}{3\pi^2} \frac{D^2}{\langle H \rangle^2} \right), \quad (44)$$

тета-растворитель

Именно в такой форме далее приведено сравнение зависимостей модулей от толщины щетки, полученных аналитическим и численным методами ССП.

Результаты численного подхода

Как и в аналитическом варианте, в численном варианте метода ССП для получения модулей изгибной жесткости рассчитываются изменения свободной энергии (на единицу площади срединной поверхности) для цилиндрического (ΔF_2) и сферического (ΔF_3) изгибов мембраны. Модули находятся из наклонов зависимостей ($\Delta F_2(1/R)$ и $\Delta F_3(1/R)$) от квадрата кривизны изгиба $1/R^2$ в пределе $1/R \rightarrow 0$.

При сравнении аналитических и численных результатов следует иметь в виду, что аналитические результаты корректны только в ограниченной области значений N и σ , когда растяжение привитых цепей остается гауссовым. Каждой степени полимеризации N и параметру разветвленности η соответствует критическая величина плотности прививки σ , выше которой данное условие не выполняется. Нижний предел — значение σ с которого начинается режим щетки, т.е. привитые цепи начинают перекрываться. Области применимости аналитического метода более подробно описаны в приложении к работе [19]. В этой работе, где рассматривались тонкие мембраны, было получено хорошее согласие между результатами обоих подходов на допустимом интервале σ . В случае толстой мембраны результаты численного и аналитического методов также хорошо соответствуют друг другу. В качестве примера на рис. 2 и 3 сопоставлены аналитические и численные результаты для зависимостей модулей изгибной жесткости от толщины мембраны и качества растворителя.

Как было показано ранее, для тонких мембран замена линейных цепей разветвленными с теми же параметрами N и σ способствует уменьшению абсолютных значений обоих модулей. Для толстых мембран появляется дополнительный эффект, действующий в противоположном направлении. Для щеток из разветвленных цепей увеличение толщины мембраны приводит к более сильному росту модулей по сравнению с таковым в щетках из линейных цепей. В результате модули при больших толщинах мембраны D для щеток из разветвленных цепей становятся больше, чем для щеток из линейных цепей. Значение D в точке перехода увеличивается с ростом разветвленности.

В тета-растворителе величины κ_C и абсолютные значения κ_G для мембран с привитыми разветвленными цепями всегда больше, чем для мембран с линейными цепями, так как для тонких мембран модули не зависят от разветвленности цепей.

В отличие от аналитического подхода численный подход позволяет рассматривать не только крайние случаи атермического ($\chi = 0$) и тета- ($\chi = 0.5$) растворителей, но и щетки при других значениях параметра Флори–Хаггинса χ . На рис. 3 видно, что для тонкой мембраны разница между модулями щеток из линейных и разветвленных цепей монотонно уменьшается с ухудшением качества растворителя. Для “толстой” мембраны наблюдается противоположное поведение: разница модулей увеличивается с ростом χ .

Приложение теории к липидным мембранам, декорированным линейными или разветвленными цепями

Во многих биомедицинских приложениях липидные мембраны для защиты от агрессивных сред декорируют полимерными цепями. Как правило, используются линейный полиэтиленгликоль или разветвленный полиглицерин в силу их хорошей биосовместимости. Мономерные звенья этих полимеров имеют сходную химическую структуру с размером a порядка 0.39 нм. В данном разделе мы применим развитую выше теорию для оценки влияния прививки на средний модуль изгибной жесткости липидной мембраны. В качестве липидной мембраны выбран бислоем, состоящий из диолеоилфосфатидилхолина в водном растворе. Толщина каждого липидного монослоя составляет $d_0 = 3.846a$, а каждый липид занимает площадь $A_0 = 4.27a^2$ на поверхности мембраны. Предполагается, что доля X_p липидов декорирована линейными полимерами или дендронами полиглицерина. Отталкивание между привитыми макромолекулами приводит к тому, что поверхность мембраны растягивается и площадь A , приходящаяся на один липид, становится больше, чем A_0 для непривитой мембраны. Равновесная площадь A может быть найдена из условия баланса между латеральным давлением $\Pi_p(A)$, создаваемым привитыми цепями, и изменением $\Delta\Pi_{mem}(A)$ латерального давления в самой мембране:

$$\Pi_p(A) = \Delta\Pi_{mem}(A) \quad (45)$$

Значение $\Pi_p(A)$ может быть определено из уравнения

$$\Pi_p = -\frac{\partial F_p}{\partial A}, \quad (46)$$

где F_p — свободная энергия привитого полимерного слоя, приходящаяся на один липид:

$$F_p = \frac{9}{10} (2v\lambda)^{2/3} N a^{4/3} X_p \left(\frac{X_p}{A} \right)^{2/3},$$

хороший растворитель

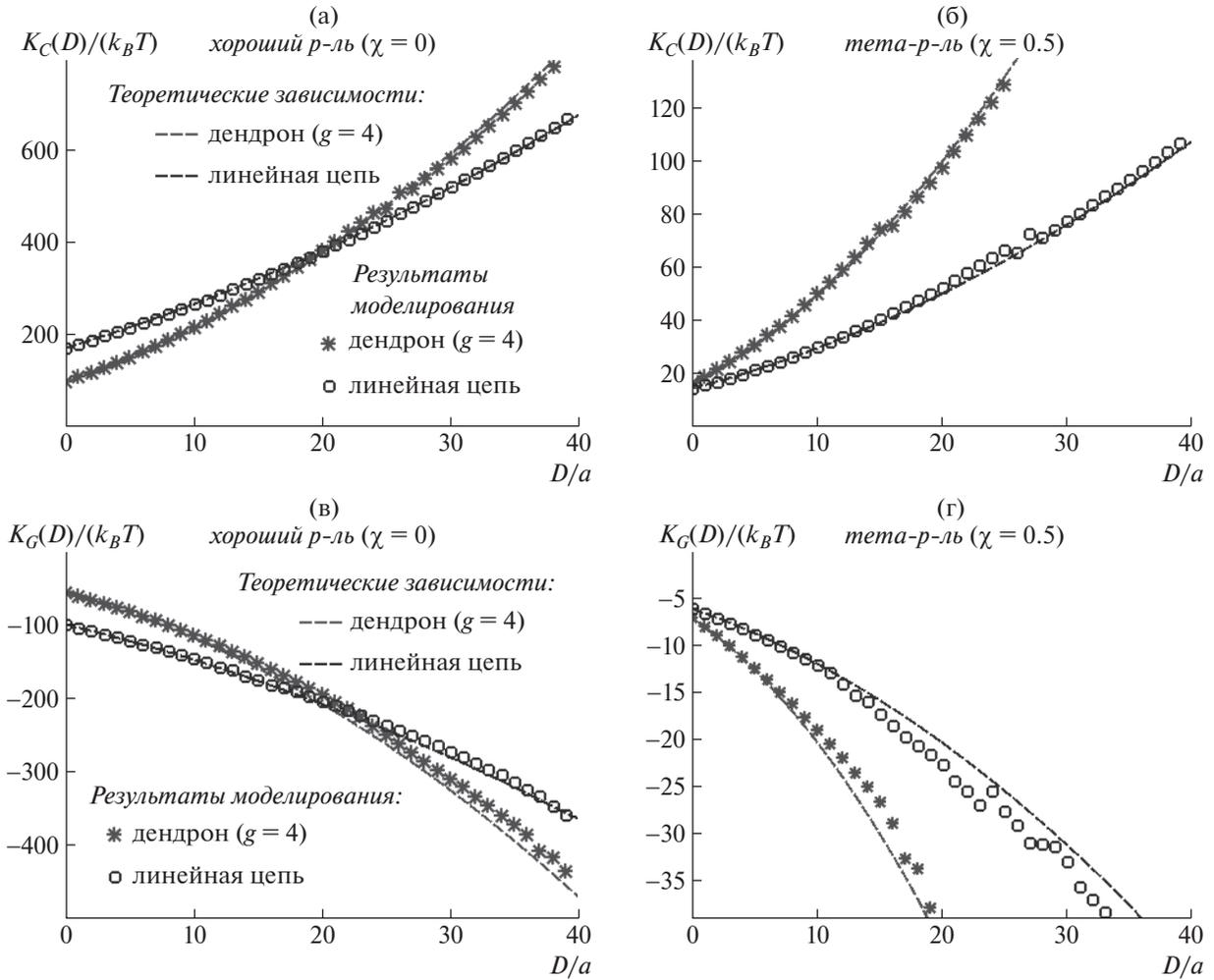


Рис. 2. Зависимости среднего K_C и гауссового K_G модулей изгибной жесткости от толщины мембраны в атермическом и тета-растворителях для линейных цепей и дендронов четвертого поколения. Степень полимеризации $N = 310$, плотность прививки $\sigma = 0.01$. Точки – данные, полученные численным методом, пунктирные линии – аналитические зависимости (см. уравнения (43) и (44)).

$$F_p = \frac{\sqrt{3}}{\pi^2} \lambda N a^2 X_p \frac{X_p}{A}, \quad (47)$$

тета-растворитель

Подставляя выражения (47) в уравнение (46), получаем

$$\Pi_p = -\frac{3}{5a^2} (2\nu\lambda)^{2/3} N \left(\frac{a^2 X_p}{A} \right)^{4/3},$$

хороший растворитель

$$\Pi_p = -\frac{\sqrt{3}}{a^2 \pi^2} \lambda N \left(\frac{a^2 X_p}{A} \right)^2, \quad (48)$$

тета-растворитель

Величину $\Delta\Pi_{mem}(A)$ можно найти с помощью вириального разложения

$$\frac{\Delta\Pi_{mem}(A)}{k_B T} = \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right) + B_2 \left(\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right) + B_3 \left(\frac{1}{A^3} - \frac{1}{A_0^3} \right) + \dots \quad (49)$$

Значения параметров $B_2 = 16.5a^2$, $B_3 = 33.67a^4$ для липидных мембран на основе диолеоилфосфатидилхолина были получены из экспериментальных данных в работе [27].

Используя уравнения (45), (48) и (49) можно найти равновесную площадь на один липид A как функцию доли привитых липидов X_p . Из-за латерального растяжения мембраны, индуцирован-

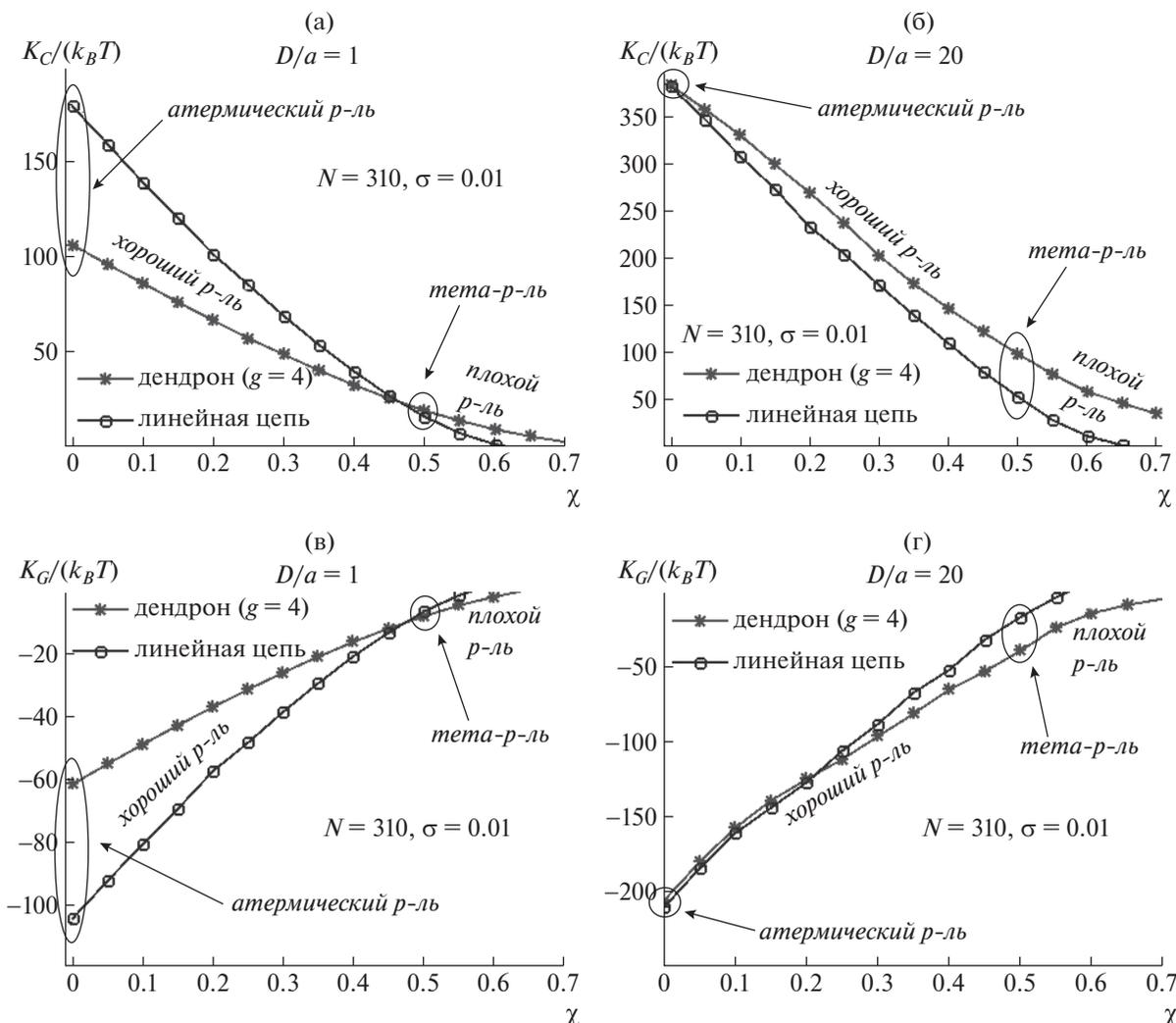


Рис. 3. Изменение модулей изгибной жесткости при ухудшении качества растворителя (увеличении параметра Флори–Хаггинса χ) при разных значениях толщины мембраны D . Данные получены с помощью численного метода ССП.

ного прививкой цепей, ее толщина d также будет отличаться от исходного значения d_0 ; она может быть определена из условия сохранения объема

$$d = \frac{A_0}{A} d_0. \tag{50}$$

Зависимости приведенной толщины d/d_0 мембраны и эффективной плотности прививки X_p/A от степени покрытия липидов X_p представлены на рис. 4. Следует иметь в виду, что эти данные корректны только в области значений X_p , ограниченной вертикальными штриховыми линиями. “Режим щетки” начинается с определенного значения плотности прививки. В то же время рост X_p приводит к уменьшению толщины мембраны. При толщине, примерно в два раза меньшей собственной толщины мембраны d_0 , мембрана разрушается.

Из полученных данных можно рассчитать зависимости наведенного среднего модуля изгибной жесткости k_C от X_p (рис. 5).

Полный средний модуль изгибной жесткости κ_{total} мембраны, покрытой полимерной щеткой, состоит из полимерного вклада κ_C и собственного модуля κ_{mem} липидной мембраны

$$\kappa_{total} = \kappa_C + \kappa_{mem} \tag{51}$$

Собственный модуль мембраны может быть получен с помощью соотношения

$$\kappa_{mem} = d^2 \left(\frac{1}{A} + \frac{2B_2}{A^2} + \frac{3B_3}{A^3} + \dots \right), \tag{52}$$

где учитываются только члены разложения не выше третьего порядка.

Рисунок 6 демонстрирует зависимости полного модуля мембраны от X_p для привитых линей-

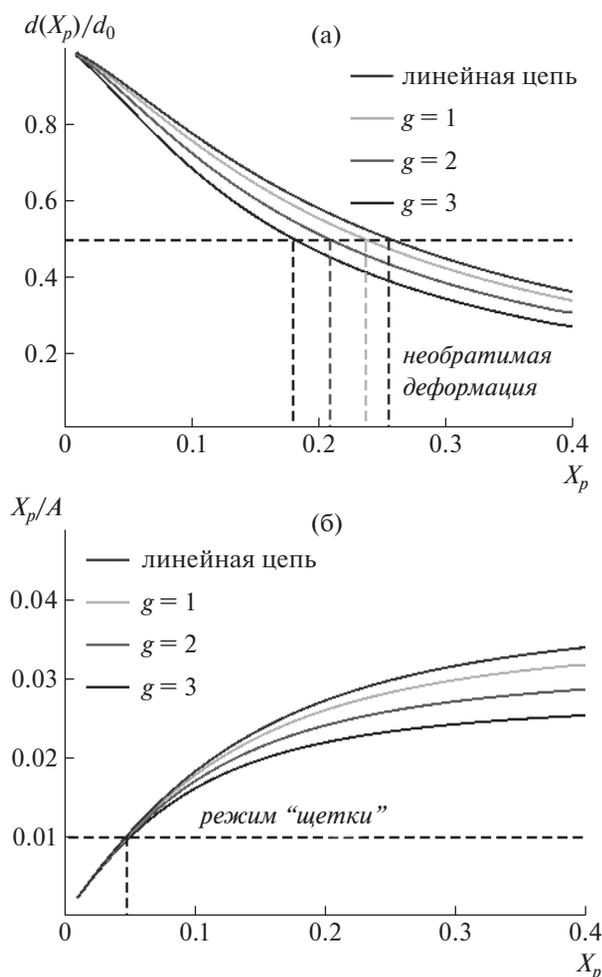


Рис. 4. Приведенная толщина мембраны d/d_0 и эффективная плотность прививки X_p/A как функции доли X_p липидов, декорированных полимерными цепями (линейными цепями и симметричными дендронами с разным числом поколений g) в условиях хорошего растворителя. Степень полимеризации $N = 105$.

ных цепей и дендронов в хорошем растворителе. Видно, что прививка линейных цепей способна увеличить средний модуль изгибной жесткости мембраны почти в два с половиной раза. В то же время влияние прививки дендронов существенно слабее и практически исчезает для дендронов третьего поколения.

Предсказания для изгибной жесткости полимеросом, покрытых разветвленными полимерами

Построенная теория предсказывает, что декорирование липосом линейными цепями приводит к более сильному увеличению изгибной жесткости, чем декорирование дендронами при той же степени полимеризации N и плотности прививки σ . Этот эффект обусловлен двумя фактора-

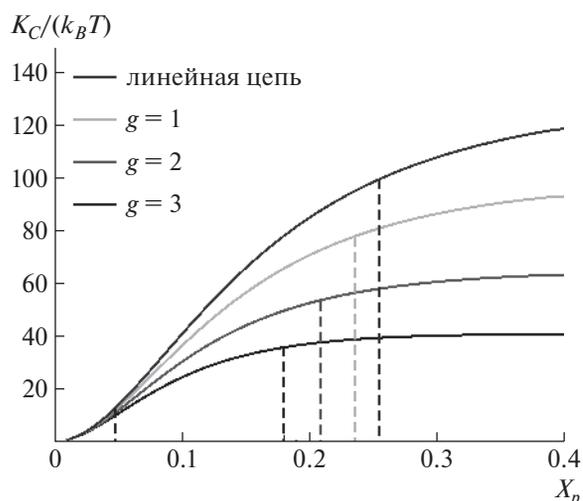


Рис. 5. Средние модули изгибной жесткости двусторонних полимерных щеток, состоящих из полиэтиленгликоля (линейных цепей) и разветвленных полиглицерин-дендронов разных поколений ($g = 1, 2, 3$), привитых к диолеоилфосфатидилхолиновой мембране. Степень полимеризации привитых цепей $N = 105$.

ми. Во-первых, толщина самой липосомы мала по сравнению с толщиной привитой щетки. Следовательно, даже если не учитывать растяжение мембраны из-за прививки цепей, увеличение ее среднего модуля изгибной жесткости в случае линейных цепей будет больше, чем для их разветвленных аналогов. Во-вторых, прививка разветвленных цепей приводит к более сильному растяжению поверхности липосомы и соответственно к более значительному уменьшению толщины липидной мембраны. Уменьшение толщины мембраны также ослабляет влияние привитых дендронов на изгибную жесткость мембраны по сравнению с линейными цепями. Разветвленная щетка может быть более эффективна, чем щетка из линейных цепей, если толщина самой мембраны сопоставима с толщиной щетки и ее упругие свойства сильнее, чем в случае липосом. Такая ситуация наблюдается в полимерсомах, где внутренний гидрофобный слой может рассматриваться как мембрана, а гидрофильные блоки – как привитые цепи. Основываясь на результатах развитой нами теории, можно предположить, что для полимерсом в хорошем растворителе замена линейных внешних блоков на разветвленные с теми же параметрами N и σ может увеличить их изгибную жесткость (при сохранении длины гидрофобного блока). Для полимеросом в тетра-растворителе покрытие из разветвленных цепей всегда будет приводить к большему увеличению изгибной жесткости по сравнению с покрытием из линейных цепей.

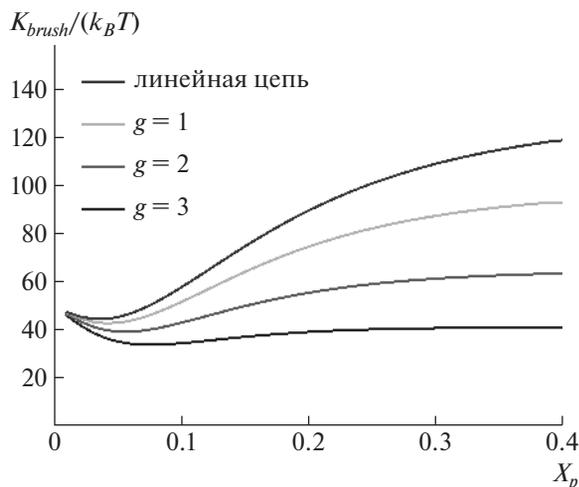


Рис. 6. Средние модули изгибной жесткости липидных мембран, декорированных полиэтиленгликолем (линейными цепями) или разветвленными полиглицерин-дендронами разных поколений ($g = 1, 2, 3$), привитыми к диолеилфосфатидилхолиновой мембране. Степень полимеризации привитых цепей $N = 105$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе развита теория наведенной изгибной жесткости полимерных щеток, симметрично привитых к обеим поверхностям плоской мембраны и погруженных в низкомолекулярный растворитель. В отличие от предыдущих работ в данной работе учитывается собственная толщина мембраны. Кроме того, рассмотрен эффект изменения качества растворителя. Использованы два варианта подхода, основанного на методе самосогласованного поля — аналитический и численный. С помощью аналитического подхода получены выражения для среднего и гауссового модулей Хельффриха как функций степени полимеризации, параметра разветвленности и плотности прививки макромолекул для случаев хорошего и тета-растворителей. Результаты аналитического подхода находятся в хорошем согласии с результатами, полученными с помощью более строгого численного варианта метода ССП. Основные результаты заключаются в следующем: абсолютные значения модулей наведенной изгибной жесткости растут с увеличением толщины мембраны; эффект замены в привитой щетке линейных цепей на их разветвленные аналоги зависит от качества растворителя, в который погружена щетка. В хорошем растворителе для тонких мембран прививка линейных щеток приводит к большему росту модулей, чем прививка разветвленных щеток с той же степенью полимеризации и плотностью прививки. Для толстых мембран наблюдается противоположный эффект: прививка разветвленных цепей сильнее влияет на увеличение модулей изгибной жесткости, чем привив-

ка линейных цепей. В тета-растворителе при любой толщине мембраны наведенная жесткость, вызванная прививкой щеток из разветвленных цепей, больше, чем для щеток из соответствующих линейных цепей. Разница между модулями изгибной жесткости монотонно возрастает с увеличением собственной толщины мембраны.

В качестве примера применения теории рассмотрена бислоиная мембрана на основе диолеилфосфатидилхолина с привитыми цепями полиэтиленгликоля или разветвленного полиглицерина. Показано, что при реальных значениях структурных молекулярных параметров прививка разветвленного полимера практически не влияет на модуль изгибной жесткости мембраны. Заметный эффект дает только декорирование мембраны полиэтиленгликолем. На основе полученных данных также выдвинута гипотеза о том, что для более толстых и жестких мембран полимеросом прививка разветвленных цепей может давать больший вклад в изменение изгибного модуля гидрофобной мембраны, сопоставимый с вкладом от прививки аналогичных линейных цепей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-10485).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Juliano R., Stamp D. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1975. V. 63. P. 651.
2. Allen T., Cullis P. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. V. 65. P. 36.
3. Allen T., Hansen C. // *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* 1991. V. 1068. P. 133.
4. Lasic D., Needham D. // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 2601.
5. van Vlerken L., Vyas T., Amiji M. // *Pharm. Res.* 2007. V. 24. P. 1405.
6. Wilms D., Stiriba S., Frey H. // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. P. 129.
7. Hofmann A.M., Wurm F., Huhn E., Nawroth T., Langguth P., Frey H. // *Biomacromolecules.* 2010. V. 11. P. 568.
8. Kasza G., Kali G., Domjan A., Petho L., Szarka G., Ivan B. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 3078.
9. Wagener K., Worm M., Pektor S., Schinnerer M., Thiermann R., Miederer M., Frey H., Rösch F. // *Biomacromolecules.* 2018. V. 19. P. 2506.
10. Siegers C., Biesalski M., Haag R. // *Chem. – A Eur. J.* 2004. V. 10. P. 2831.
11. Yeh P., Kainthan R., Zou Y., Chiao M., Kizhakke-dathu J.N. // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 4907.
12. Schöps R., Amado E., Müller S., Frey H., Kressler J. // *Faraday Disc.* 2013. V. 166. P. 303.
13. Ernenwein D., Vartanian A., Zimmerman S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. P. 1729.
14. Rideau E., Dimova R., Schwille P., Wurm F., Landfester K. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 8572.

15. *Helfrich W., Naturforsch Z.* // J. Biosci. C. 1973. V. 28. P. 693.
16. *Carmo M.* Differential Geometry of Curves and Surfaces. New Jersey: Englewood Cliffs, 1993.
17. *Milner S., Witten T.* // J. Phys. (Paris) 1988. V. 49. P. 1951.
18. *Birshtein T., Iakovlev P., Amoskov V., Leermakers F., Zhulina E., Borisov O.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 478.
19. *Mikhailov I., Leermakers F., Borisov O., Zhulina E., Darinskii A., Birshtein T.* // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 3315.
20. *Pickett G.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8784.
21. *Zhulina E., Leermakers F., Borisov O.* // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 8025.
22. *Zhulina E., Leermakers F., Borisov O.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 8758.
23. *Semenov A.N.* // Sov. Phys. JETP. 1985. V. 61. P. 733.
24. *Wijmans A., Zhulina E.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 7214.
25. *Milner S., Witten T., Cates M.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2610.
26. *Жулина Е.Б., Прямицын В.А., Борисов О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
27. *Marsh D.* // Biophys. J. 2001. V. 81. P. 2154.

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ МОНОМЕРОВ

© 2022 г. И. М. Зорин^{а,*}, Н. А. Зорина^а, П. А. Фетин^а^а Санкт-Петербургский государственный университет. Институт химии
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26, Россия

*e-mail: i.zorin@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

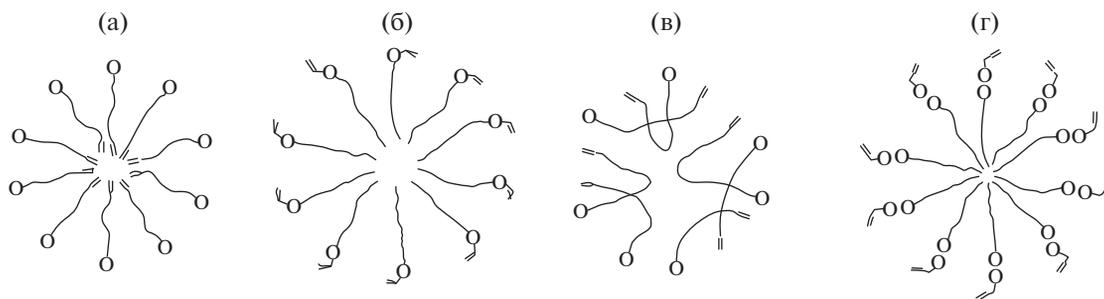
Дан анализ работ в области свободнорадикальной мицеллярной полимеризации ионогенных амфифильных мономеров. Описаны основные типы мономеров и особенности процесса их полимеризации в мицеллярном состоянии. Рассмотрены подходы к анализу кинетических закономерностей и механизма мицеллярной полимеризации, показана применимость микроэмульсионной модели Моргана–Калера к описанию количественных закономерностей мицеллярной полимеризации.

DOI: 10.31857/S2308114722700066

Мицеллы поверхностно-активных веществ — уникальный тип молекулярных агрегатов, сохраняющих стабильность формы, размеров, индивидуальные для каждого ПАВ. Мицеллы образуются в растворах при достижении критической концентрации мицеллообразования, при повышении концентрации ПАВ увеличивается не размер мицелл, а их количество. Каждую из мицелл можно рассматривать как отдельную микрофазу, а момент образования всей совокупности мицелл можно считать фазовым переходом второго рода [1]. Величины ККМ, как правило, находятся в области 10^{-3} – 10^{-2} моль/л, концентрация ПАВ в самой мицелле, по всей видимости, приближается к концентрации в массе. По этой причине химические реакции с участием молекул ПАВ в мицеллярном состоянии должны протекать с большой скоростью даже в относительно разбавленных растворах, при условии, что концентрация вещества превышает ККМ. Одна из таких реакций — полимеризация. ИЮПАК определяет мицеллярную полимеризацию как “полимеризацию мицеллообразующего мономера в мицеллярном состоянии”. Подходы химиков к мицеллярной полимеризации выстраиваются сравнительно давно, и причин возникновения интереса к данному типу полимеризации несколько. С одной стороны, это уже упомянутое самопроизвольное концентрирование молекул реагирующего вещества при со-

хранении его растворенного состояния и небольших брутто-концентраций. С другой стороны, стабильный состав мицелл (примерно постоянное число молекул ПАВ в каждой мицелле) и ориентированное состояние указанных молекул давали надежду на возможность контроля над процессом полимеризации, получения полимеров с хорошо предсказуемыми молекулярно-массовыми характеристиками, а в идеале получение полимеризованной реплики мицелл. Конечно, такое понимание мицеллярной полимеризации является далеким от истины, но оно послужило развитию представлений о протекании полимеризационных процессов в мицеллярных растворах мономеров.

Формально первыми в области мицеллярной полимеризации, следует считать, вероятно, работы А.И. Medalia [2–4]. В 1963 г. [5] появился термин “полимеризованные мицеллы”, который получил широкое употребление после работы С.М. Paleos в 1983 г. [6]. В настоящее время мы предпочитаем называть продукты полимеризации мицеллообразующих мономеров “гребнеобразные полиэлектролиты” или “полиэлектролит-коллоидные комплексы”, в зависимости от молекулярной архитектуры:



Мы рассмотрим свободнорадикальную мицеллярную полимеризацию мономеров, являющихся ионными ПАВ и построенными по классической схеме “полярная голова–гидрофобный хвост”, формирующих прямые мицеллы в воде и обращенные – в неполярных средах.

Наличие в молекуле полимеризующихся ПАВ дополнительной функциональной группы ($C=C$) неизбежно приводит к существенным отличиям от аналогов, не содержащих таких групп. По сравнению с алкильной цепью даже алкенильная группа обладает заметной полярностью и способностью к образованию водородных связей [7]. В работах [8, 9] на примере ундеcanoата и 10-ундеcanoата натрия показано увеличение ККМ в 2 раза и числа агрегации в 1.5 раза при введении в структуру молекулы терминальной двойной связи. Еще большего эффекта следует ожидать от введения других функциональных групп, способных к полимеризации (акрилоил-, метакрилоил-, стирил-) [10, 11], сильно изменяющих как геометрию молекулы, так и картину распределения энергии межмолекулярных взаимодействий. По этой причине мицеллообразующие мономеры следует классифицировать по региохимическому признаку – расположению полимеризуемой группы относительно полярной головы молекулы, чем, согласно работе [12], определяется область протекания полимеризации.

А (tail type monomer): полимеризуемая группа локализована в гидрофобной части молекулы мономера – полимеризация в ядре прямой мицеллы.

Б (head type monomer): полимеризуемая группа локализована вблизи полярной части молекулы мономера – полимеризация на периферии прямой мицеллы.

В (polar tail type monomer): полярная полимеризуемая группа локализована в гидрофобной части молекулы – полимеризация, вероятно, на периферии прямой мицеллы.

Г – мономеры, в которых реализуется полимеризация противоиона, а получаемый полимер является, по сути, полиэлектролит-коллоидным комплексом (ПЭКК).

Полимеризация мономеров типов А и В приводит к получению гребнеобразных полимеров, содержащих полярную (ионогенную) группу на

концах боковых цепей; мономеров типа Б – к получению гребнеобразных полимеров с полярной (ионогенной) группой вблизи точки присоединения боковых цепей к основной цепи; мономеров типа Г – к получению комплексов полиэлектролит–ПАВ (ПЭКК, в которых ионогенные группы полиэлектролита выступают в качестве противоиона по отношению к ионному ПАВ).

К группе А обычно относят мономеры типа терминальных алкенов, важнейшим представителем которых является 10-ундеcanoвая кислота и ее производные [5, 7, 8, 12–19]. Описаны также мицеллообразующие мономеры со стирильной полимеризуемой группой [3, 12, 14].

Сам факт свободнорадикальной полимеризации 10-ундеcanoата натрия при концентрациях в растворе порядка 10^{-3} моль/л является удивительным. Тем не менее, и в мицеллярной фазе полимеризация требует довольно жестких условий. Радиационно-химическая полимеризация – единственный надежный путь синтеза полимеров 10-ундеcanoовой кислоты и ее производных (преимущественно N-ундеcanoиламинокислот), описанных в работах [13, 17], хотя существуют и альтернативные варианты, такие как фотополимеризация (120–960 Вт, 23–48 ч [20, 21]) или полимеризация с солибилизованным ДАК [22]. Однако во всех случаях (кроме последнего) выход далек от 100%. Примером успешной полимеризации 10-ундеcanoата натрия с веществным иницированием могут быть работы [23, 24], где описана полимеризация в лиотропной ЖК-фазе, при концентрации мономера 47–59 мас. % (около 2.5 моль/л), с персульфатом аммония. Данный процесс может служить образцом влияния упорядоченности раствора мономера на эффективность полимеризации. В условиях синтеза (60°C) раствор мономера формирует гексагональную фазу, тогда как полимер дает изотропный раствор, при охлаждении которого формируется ламелярная фаза раствора полимера.

Отметим, что радиационное иницирование в водных растворах достигается за счет генерации большого числа радикалов в результате радиолитизации воды [25]. Это способствует не только эффективному иницированию, но также и эффективному обрыву цепи, чем и можно объяснить обычно не-

высокую степень полимеризации образующихся полимеров. В работе [17] описано 15 дипептидных производных ундеценовой кислоты, имеющих число агрегации от 38 до 380. Их радиационная полимеризация приводит к получению полимеров со степенью полимеризации 18–33. Таким образом, при радиационной мицеллярной полимеризации производных ундеценовой кислоты в литературе представлено формирование полимеров со степенью полимеризации от 10 до ~80. На примере таких ПАВ становится ясно, что структура, степень полимеризации, характер агрегации полимеризованных мицелл не совпадает с параметрами мицелл мономера, т.е. полимеризация не обеспечивает сохранение структуры мицелл. Производные ундеценовой кислоты в ряде случаев образуют полимеры, весьма близкие по структуре к мицеллам мономеров, но, вероятнее всего, это не является результатом топохимического характера процесса, а обусловлено механизмом радиационно-химической полимеризации в воде.

Мономеры типа Б содержат полимеризуемую группу в непосредственной близости от полярной группы. В своем большинстве они восходят к производным акрилоил-этанолamina, гидроксипропилакрилата, аллиламина и чаще всего имеют четвертично-аммонийную ионогенную группу. Такие объекты описаны в работах В.В. Егорова [26–32], D. Sherrington [11, 33] и в ряде других публикаций [34–38]. В мономерах типа Б активный центр локализован вблизи заряженной группы, что понижает его реакционную способность по отношению к одноименно заряженным мономерам [11, 39]. В статье [12] высказано предположение, что реакции обрыва цепи менее вероятны в случае протекания реакции в ядре мицеллы (мономеры А, В), чем на периферии (мономеры Б). Часто полимеризация мономеров типа Б приводит к потере растворимости, поскольку формирующаяся основная цепь полимера, во-первых, существенно ограничивает подвижность полярных групп, непосредственно к ней присоединенных, и во-вторых, изменяет баланс и распределение гидрофильности-гидрофобности. Гидрофобные хвосты, однако, остаются относительно свободными, что только усиливает фазовую сегрегацию в воде, но облегчает растворимость в органических средах. Полимеризация мономера типа Б критически изменяет гидрофильно-липофильный баланс и способность вещества к мицеллообразованию [12]. После полимеризации полярная группа оказывается зажата между гидрофобным хвостом и гидрофобной цепью. По всей видимости, возникает конфликт между оптимальной упаковкой полярных групп и хвостов, а также оптимальной конформацией гидрофобной цепи. Полярные группы уже не могут стабилизировать такую систему; в результате многие из полимеров этого типа утрачивают растворимость

в воде, вероятно, при достижении некоторой критической степени полимеризации.

Мономеры типа В соответствуют расположению полярной полимеризуемой группы на конце углеводородного хвоста ПАВ. Наиболее часто встречаются эфиры или амиды акриловой и метакриловой кислоты в качестве полимеризуемых групп, $-\text{COO}^-$ или четвертичный азот – в качестве ионогенной группы ПАВ. Наличие полярной группы в хвосте дополнительно структурирует мицеллы, формируемые такими мономерами. Для них свойственна высокая скорость полимеризации с конверсией, близкой к количественной. Именно полимеры 11-акрилоилоксиундекановой кислоты (ААУ-Н) впервые были описаны в патенте 1959 г. [4]. Полимеризация этого мономера в деталях впервые описана L.M Gan [40], в дальнейшем опубликовавшим ряд работ по исследованию полимеризации ААУ-На [41–46]. Полимеризация натриевой соли ААУ-Н (ААУ-На) в мицеллах при концентрациях мономера от долей процента в воде, с персульфатным иницированием достигает количественной конверсии за 22 мин [45]. Следует упомянуть также работы [47–54], посвященные исследованию структурообразования в растворах мономера ААУ-На, полимеров на его основе, а также мономеров и полимеров натриевых солей N-(11-акрилоиламиноундеканой)-L-аминокислот. Общей особенностью этих объектов является неожиданно низкая величина ККМ (4.2×10^{-4} моль/л для ААУ-На) и большое разнообразие надмолекулярных структур (сферических, цилиндрических мицелл, везикул и трубок), сосуществующих в растворах мономеров при концентрациях, значимых для проведения полимеризации (0.1–0.2 моль/л, что превышает критическую концентрацию мицеллообразования в 500 раз – $500 \times \text{ККМ}$). Это должно затруднять понимание процесса полимеризации ААУ-На, однако последующие исследования в широком диапазоне концентраций (от $5 \times \text{ККМ}$ до $500 \times \text{ККМ}$) выявили наличие общих закономерностей кинетики полимеризации во всем исследованном диапазоне.

Другое значимое семейство мономеров данного типа – акрилоильные и метакрилоильные производные 11-бромундеканона [10–12, 34, 35, 55–59]. В основном это 11-акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромид (АУТА-Br) и его структурные аналоги. Указанные мономеры имеют величину ККМ около 1.6×10^{-2} моль/л и в актуальном для проведения полимеризации концентрационном диапазоне ($8 \times \text{ККМ}$ – $16 \times \text{ККМ}$) формируют сферические мицеллы.

Практически всегда полимеризация мономеров типа В приводит к образованию растворов соответствующих полимеров – гребнеобразных полиэлектролитов. Они обладают выраженной по-

верхностной активностью и склонностью к ассоциации в растворах, поэтому долгое время в литературе не было адекватных сведений о молекулярных характеристиках продуктов. Проведенные в работах [60–64] детальные исследования позволили установить, что молекулярная масса полимеров ААУ- Na , получаемых при концентрациях 0.1–0.2 моль/л с иницированием персульфатом калия (1 г/л), составляет не более 3×10^5 , а величина молекулярной массы чувствительна к концентрации мономера в растворе. Индекс дисперсности подобных полимеров находится в диапазоне 1.3–1.8, т.е. заметно меньше, чем в “обычных” свободнорадикальных процессах, а в сочетании с молекулярными массами порядка 10^5 это можно считать хорошим результатом.

Особую разновидность мицеллообразующих мономеров (тип Г) составляют ПАВ с полимеризуемым противоионом. Среди таковых есть и катионные, и анионные ПАВ. К полимеризуемым анионам относятся акриловая и метакриловая кислоты [27, 65–69], стиролсульфоакрилат [70], винилбензойная кислота [71–77], 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота с амфифильными катионами алкиламмония [78–83]. Полимеризуемые катионы являются в основном производными холина – триметил(метакрилоксиэтил)аммоний и аналоги с амфифильным анионом додецилсульфатом [84–87]. Поскольку в данном случае полимеризуемая группа принадлежит противоиону, который обычно в водных растворах имеет степень связывания с мицеллами 0.6–0.7, в растворах таких веществ всегда имеется значимое количество мономера, не связанного в мицеллы, а значит, полимеризация может протекать как в мицеллах, так и с участием несвязанного мономера. Пожалуй, данная ситуация наиболее близко подходит к варианту темплатной полимеризации по *pick-up* механизму. Часть молекул мономеров группируется вблизи поверхности мицелл (сферических или цилиндрических), часть пребывает в несвязанном состоянии. Однако, каков бы ни был механизм, продуктом является полиэлектролит-коллоидный комплекс (ПЭКК), молекулярная архитектура которого больше всего напоминает цилиндрическую обращенную мицеллу (полиэлектролит, окруженный шубой из гидрофобных противоионов). В связи с этим чаще всего ПЭКК не растворимы в воде, а полимеризация мономеров типа Г происходит в осадительном режиме. Удивительным исключением являются полимеры на основе алкиламмоний винилбензоатов. Они растворимы в воде, как это ни странно, именно благодаря гидрофобности полимерного компонента и слабо ионного характера связи полимер–ПАВ.

Процессы мицеллярной полимеризации в неводных системах (обращенные мицеллы) в ран-

них публикациях встречаются сравнительно редко [36, 37, 88]. Отмечается, что мономеры типа Б при полимеризации в полярных органических средах формируют сравнительно низкомолекулярные продукты, в неполярных и умеренно полярных молекулярные массы сопоставимы с достигаемыми в воде. Также отмечено, что кинетические кривые при полимеризации в воде и неполярных средах имеют сходную S-образную форму и демонстрируют сильную зависимость от длины алкильного хвоста. В полярных органических растворителях кинетические кривые гладкие, и характер их от длины хвоста не зависит. Приведенные факты свидетельствуют об общем характере полимеризации в прямых (вода) и обращенных (неполярные среды) мицеллах мономера и значимых отличиях от полимеризации в немиецеллярных растворах.

В большинстве работ, посвященных мицеллярной полимеризации, отмечается, что полимеризация в мицеллах мономера, протекает в целом эффективнее, чем полимеризация в гомогенной среде. Это проявляется в высоких скоростях полимеризации, высоких конверсиях за короткий промежуток времени и в возможности полимеризации при низких концентрациях.

Главное требование для успешной реализации полимеризации – ее проведение выше ККМ, но в большинстве рассматриваемых в литературе случаев ККМ не превышает 2×10^{-2} моль/л, и низкая эффективность полимеризации при более низких концентрациях не вызывает удивления.

Основной вопрос состоит в том, является ли мицеллярная полимеризация самостоятельным типом полимеризационного процесса или представляет собой частный (предельный) случай эмульсионной либо гомогенной полимеризации.

Раствор мицеллообразующего мономера термодинамически стабильный, однако концентрация молекулярно-дисперсного вещества не превышает ККМ. Вещество сверх ККМ находится в ассоциированном состоянии. Мицеллы представляют собой отдельную псевдофазу, характеризующуюся собственной микрополярностью, микровязкостью, они отделены от фазы раствора двойным электрическим слоем. Наличие отдельной дисперсной фазы, содержащей мономер, характерно для эмульсионной полимеризации.

Существование мицелл, обладающих определенным размером и числом агрегации N поддерживается равновесным процессом обмена молекулами ПАВ между мицеллой и раствором. Это равновесие характеризуется двумя временами релаксации τ_1 и τ_2 . Первое соответствует равновесному процессу добавления одной молекулы ПАВ в мицеллу из фазы раствора и обратно, второе – равновесному процессу образования мицеллы с числом агрегации N и ее полной диссоциации на

молекулы ПАВ [89]. При концентрации много большей, чем ККМ, среднее время жизни одной мицеллы приблизительно равно $N \times \tau_2$ и лежит в диапазоне от миллисекунд до десятков секунд. Среднее время пребывания одной молекулы в составе мицеллы имеет величину порядка 10^{-8} с.

Таким образом, молекулы мономера, хотя и не находятся в истинно-дисперсном состоянии, не принадлежат конкретным частицам, а находятся в состоянии постоянных перескоков из одной мицеллы в другую, не минуя фазы молекулярно дисперсного раствора. В секундном и минутном диапазоне времени поведение молекулы мицеллообразующего мономера не сильно отличается от поведения молекулы истинно растворимого вещества. По этой причине мицеллярную полимеризацию можно рассматривать как гомогенную. Кроме того, в большинстве случаев продуктом мицеллярной полимеризации является раствор или осадок полимера, но не латекс, характерный для эмульсионного процесса. В эмульсионной полимеризации латекс в некоторой степени представляет собой слепок дисперсной фазы мономера, результатом ее некоторой структурной перестройки, т.е. имеет место сохранение дисперсной фазы как сущности. В чисто мицеллярном процессе, если считать мицеллы фазой, в результате полимеризации происходит гибель этой фазы, поскольку на выходе формируется молекулярно-дисперсный раствор полимера. И даже если в рассматриваемом растворе в результате внутримакромолекулярной ассоциации формируются гидрофобные домены, он остается гомогенным, так как нельзя считать фазовой частицей отдельную молекулу, тем более ее часть.

Одним из подробных исследований кинетики и особенностей полимеризации в мицеллярных растворах следует считать цикл работ В.В. Егорова [26–32], в которых исследована полимеризация мономеров, главным образом, типа Б, с маслорастворимым солюбилизированным инициатором (ДАК) или персульфатом калия [28]. Было установлено, что полимеризация в сферических и ламелярных мицеллах в воде действительно протекает с большими скоростями, локализованно в мицеллах ПАВ, где концентрация приближается к блочной. Константа скорости роста в таких условиях несущественно отличается от наблюдаемой при полимеризации в истинном растворе (в этаноле) [29], хотя общая скорость полимеризации в мицеллярном растворе существенно выше, чем в истинном [26]. Полимеризация, как правило, идет с индукционным периодом, после чего скорость достигает максимальных значений и остается постоянной до конверсии 10–15% [32]. Отмечается, что приведенная скорость полимеризации резко снижается при переходе через ККМ-2, т.е. при формировании анизотропных

мицелл. Это явление воспроизводится для разных мономеров, в том числе и для смешанных мицелл с неполимеризуемыми ПАВ [32]. Снижение общей скорости полимеризации может быть обусловлено в том числе уменьшением количества сферических мицелл и солюбилизированного в них маслорастворимого инициатора. Полимеризация же непосредственно в анизотропных (цилиндрических) мицеллах затруднена по причинам топологического характера. Однако утверждение о неэффективности полимеризации в анизотропных мицеллах в литературе подтверждения не находит. Цикл работ L.M. Walker и S.R. Kline [72, 74], посвященный полимеризации в червеобразных мицеллах цетилтриметиламмоний винилбензоата, показывает, что этот мономер полимеризуется с конверсией, близкой к количественной.

Вопросам соотношения условий полимеризации и молекулярных характеристик продуктов, как и в целом кинетике мицеллярной полимеризации, существенное внимание уделяется в работах [90–93]. Для мицеллярной полимеризации авторы [90] предлагают два механизма.

1. Полимеризация мономера с длинным хвостом – низкой ККМ, числом агрегации 50–100 и большим временем жизни мицеллы ($t_m \approx N \times \tau_2 > 5 \times 10^{-2}$ с). В этом случае практически весь мономер содержится в мицеллах, и гидрофобный инициатор также полностью солюбилизирован в мицеллах. Радикал, образующийся при распаде инициатора в мицелле мономера, с учетом времени, необходимого для одного акта роста $t_p \sim 10^{-3}$ с, за время жизни мицеллы t_m успевает присоединить $t_m/t_p \approx 20–100$ звеньев, в то время как мицелла остается стабильной, но ее число агрегации флуктуирует. Образовавшийся макрорадикал стабилизирует мицеллу и она уже не распадается на мономеры. Гидрофобность олигомера выше, чем соответствующего мономера, это отмечали и в работе [26]. Поскольку время прибавления одной молекулы ПАВ к мицелле обычно не более 10^{-5} с, имеет место рост макрорадикала до тех пор, пока не произойдет обрыв за счет попадания в мицеллу второго радикала или ее слияние с другим макрорадикалом. Таким образом, формируются макромолекулы со степенью полимеризации больше числа агрегации мицелл мономера.

2. Полимеризация мономера с коротким хвостом, имеющего высокую ККМ, мицеллы малого размера с небольшим временем жизни (порядка 10^{-3} с). В этих условиях доля мицеллизованного мономера может быть весьма мала. Иницирование в данном случае происходит в молекулярно-дисперсном растворе, либо в мицеллах, но малое время жизни мицелл не позволяет сформировать достаточно гидрофобный макрорадикал для их стабилизации. В таких условиях рост преимуще-

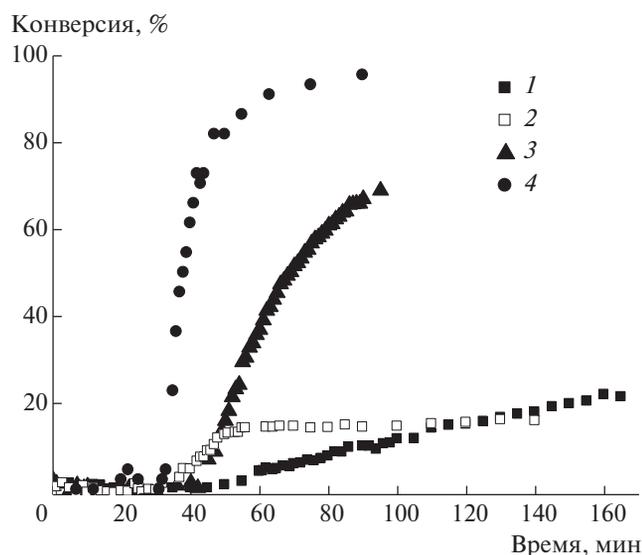


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при полимеризации акриламидных мономеров с различной длиной углеводородной цепи. $C = 0.005$ моль/л; $K_2S_2O_8 = 1$ г/л; 1 — акриламид, 2 — ААП-Na, 3 — ААГ-Na, 4 — ААУ-Na. Здесь и на рис. 2–4 — по данным фотометрии. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ственно протекает в водной фазе, особенно на поздних стадиях, когда мицеллярная фаза представлена уже исключительно запolyмеризованным веществом, а непрореагировавший мономер находится в молекулярно-дисперсном растворе. Продукт полимеризации может иметь высокую степень полимеризации лишь в том случае, если реакционная способность мономера очень высока.

С точки зрения возможностей синтеза полимеров с заданными характеристиками наибольшие вопросы вызывает не столько механизм формирования макромолекулы в мицеллярной полимеризации, сколько взаимосвязь молекулярной массы полимера с числом агрегации мицелл мономера. Молекулярная масса (степень полимеризации) в некоторых случаях может мало зависеть от начальной концентрации мономера: в работе [91] для короткохвостного мономера (C_8) в концентрационной области до и вблизи ККМ наблюдалась сильная зависимость ММ полимера от концентрации мономера, выше ККМ зависимость вырождалась. В работе [72] так же отмечено, что молекулярная масса полимеризованных мицелл не зависит от концентрации мономера, но зависит от концентрации инициатора.

Простая идея о возможности зафиксировать все молекулы, составляющие мицеллу, путем их полимеризации, как видно из приведенных выше данных, является несостоятельной. Первая критика концепции полимеризованных мицелл по-

явилась уже в 1986 году в работе D. Sherrington [33]. Скорость протекания полимеризации акриловых мономеров, точнее, продолжительность одного акта присоединения молекулы мономера к активному центру $t_p = (K_p[M])^{-1} \approx 10^{-6} - 10^{-2}$ с. Характеристическое время обмена одной молекулы ПАВ между мицеллой и раствором составляет $10^{-5} - 10^{-9}$ с. Очевидно, что скорость обмена молекул ПАВ между мицеллой и молекулярным раствором может быть на порядки больше, чем скорость роста макромолекулы. Таким образом, за время роста макромолекулы большое число молекул мономера могут “успеть” присоединиться к мицелле, давая возможность в ходе полимеризации сформироваться частице, более крупной, чем исходная мицелла мономера. Степень полимеризации в такой системе определяется в том числе соотношением упомянутых скоростей. Именно поэтому полимеризованные мицеллы в общем случае не являются репликами мицелл мономера. Образование полимеров со степенью полимеризации меньшей или равной числу агрегации мицелл обусловлено, скорее всего, не топохимическим характером процесса, а реакциями передачи цепи.

В работе [94] был проведен анализ процесса мицеллярной полимеризации мономеров типа В — акрилоиламиноалкановых кислот (в H- и Na-форме). Реакционная способность акриламидной группы в гомологическом ряду ω -N-акрилоиламиноалкановых кислот мало зависит от числа n углеродных атомов скелета ω -аминокислоты. Но удлинение алифатической цепи критическим образом влияет на агрегацию и мицеллообразование. В связи с этим влияние мицеллообразования можно проследить при изучении кинетики полимеризации в ряду Na-солей N-акрилоилзамещенных аминокислот 3-аминопропановой (ААП-Na), 6-аминогексановой (ААГ-Na), 11-аминоундекановой (ААУ-Na) и 12-аминододекановой кислот (ААД-Na), из которых ААП-Na не является мицеллообразующим, ААГ-Na образует мицеллы при $C > 0.17$ моль/л, а ААУ-Na и ААД-Na агрегированы во всем доступном диапазоне концентраций от 4×10^{-4} моль/л.

На рис. 1 приведены кривые конверсии нескольких акриламидных мономеров при полимеризации в разбавленном растворе. Хорошо видно, что форма кривых резко различается для акрилоиламиноалкановатов натрия и акриламида, не имеющего ни заряженного, ни гидрофобного фрагмента, присоединенного к атому азота. Аниогенные мономеры с гидрофобным хвостом характеризуются выраженным S-образным видом кинетической кривой, что наводит на мысль о близком к эмульсионному характеру процесса, т.е. гетерогенной полимеризации [95–97].

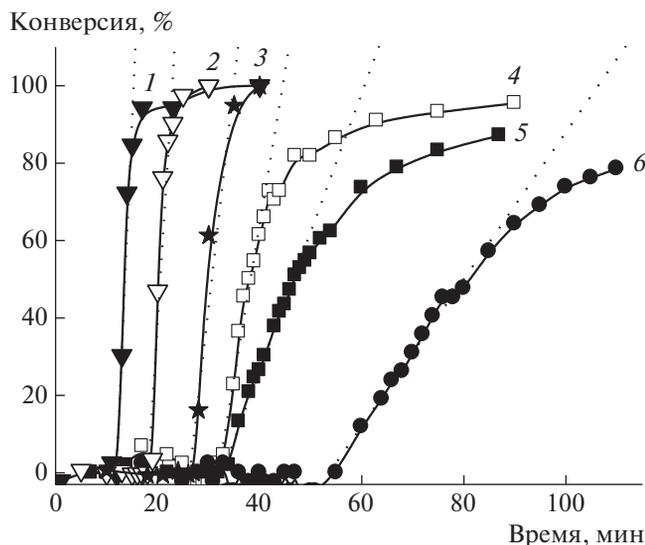


Рис. 2. Зависимости конверсии мономера от времени в ходе полимеризации ААУ-На при концентрации 0.18–0.20 (1), 0.10–0.11 (2), 0.045–0.050 (3), 0.0087 (4), 0.0045 (5) и 0.0022 моль/л (6).

Вид кривых конверсии (рис. 2), имеющих три характерных участка — индукционный период, область примерно постоянной скорости и область замедления реакции, полностью идентичен наблюдаемому для микроэмульсионной полимеризации гексилметакрилата в мицеллах додецилтриметиламмоний бромида [98]. Начальный участок кривых конверсии с почти нулевой скоростью авторы связывают с процессом гомогенной нуклеации, т.е. иницированием и ростом цепей в фазе гомогенного раствора, где концентрация мономера крайне мала. При накоплении достаточного количества макромолекул, имеющих критическую степень полимеризации, процесс переходит в мицеллярный режим и скорость резко возрастает, поскольку концентрация мономера в мицеллах весьма велика. При полимеризации ААП-На и ААГ-На такой режим полимеризации может достигаться за счет агрегации мономера на растущих полимерных цепях.

Рассмотрим полученные данные с позиций кинетики микроэмульсионной полимеризации, характерная особенность которой — повышение скорости полимеризации от начала реакции до довольно больших значений конверсии, несмотря на убыль брутто-концентрации мономера в реакционной смеси мономера [97]. В работе [99] приведены теоретические выкладки, описывающие кинетику микроэмульсионной полимеризации и экспериментальные данные, подтверждающие их справедливость для полимеризации гексилметакрилата в присутствии цетилтриметиламмоний бромида. Если опустить промежуточные выкладки, зави-

симость скорости полимеризации от конверсии мономера p определяется уравнением

$$r_{pol} = \frac{\partial p}{\partial t} = (1 - p)\sqrt{-2A \ln(1 - p)},$$

в котором $A = \frac{k_p C_0 \rho_0}{M_0}$.

В отсутствие обрыва скорость генерирования радикалов $\rho_0 = 2fk_d[I]$, где f — эффективность иницирования.

Из этого уравнения следует, что максимум скорости полимеризации достигается при конверсии 39%.

Величины, входящие в выражение для параметра A — константы скорости распада инициатора, скорости реакции роста цепи, начальная брутто-концентрация мономера M_0 и локальная концентрация мономера в частицах в момент их образования C_0 — это начальные параметры реакционной смеси.

Для оценки применимости модели были построены экспериментальные зависимости скорости полимеризации от конверсии для акрилоил-аминоалканоатов натрия в воде. На рис. 3 кинетические данные полимеризации акрилоил-аминоалканоатов [94] представлены в координатах $r(p)$. Там же сплошными линиями показаны расчетные кривые.

Максимальная скорость полимеризации действительно наблюдается при конверсиях около 30–40%, а расчетные кривые хорошо описывают экспериментальные данные на начальных участках (до конверсии около 40–50%). Теоретические кривые были построены по уравнению $\frac{\partial p}{\partial t} = (1 - p)^\alpha \sqrt{-2A^* \ln(1 - p)}$, где A^* и α выступали в качестве подгоночных параметров. Смысл эмпирического параметра A^* соответствует описанному выше A , параметр α имеет значения от 1 до 2 и связан с эффективностью иницирования и переноса радикалов из раствора в мицеллы (при $f = 1$ и быстром захвате радикалов мицеллами $\alpha = 1$).

Сопоставление данных, полученных при исследовании полимеризации ω -акрилоиламиноалканоатов натрия в воде, свидетельствует об отсутствии качественных различий в протекании полимеризации мицеллообразующих и немицеллообразующих мономеров данной серии. Явным образом проявляется лишь тенденция к повышению скорости полимеризации при увеличении длины углеводородной развязки между акриламидной и карбоксилатной группой, т.е. известный из литературы “эффект конденсации мономера” [100]. Тем не менее, способность к полимеризации в весьма разбавленных (10^{-2} моль/л)

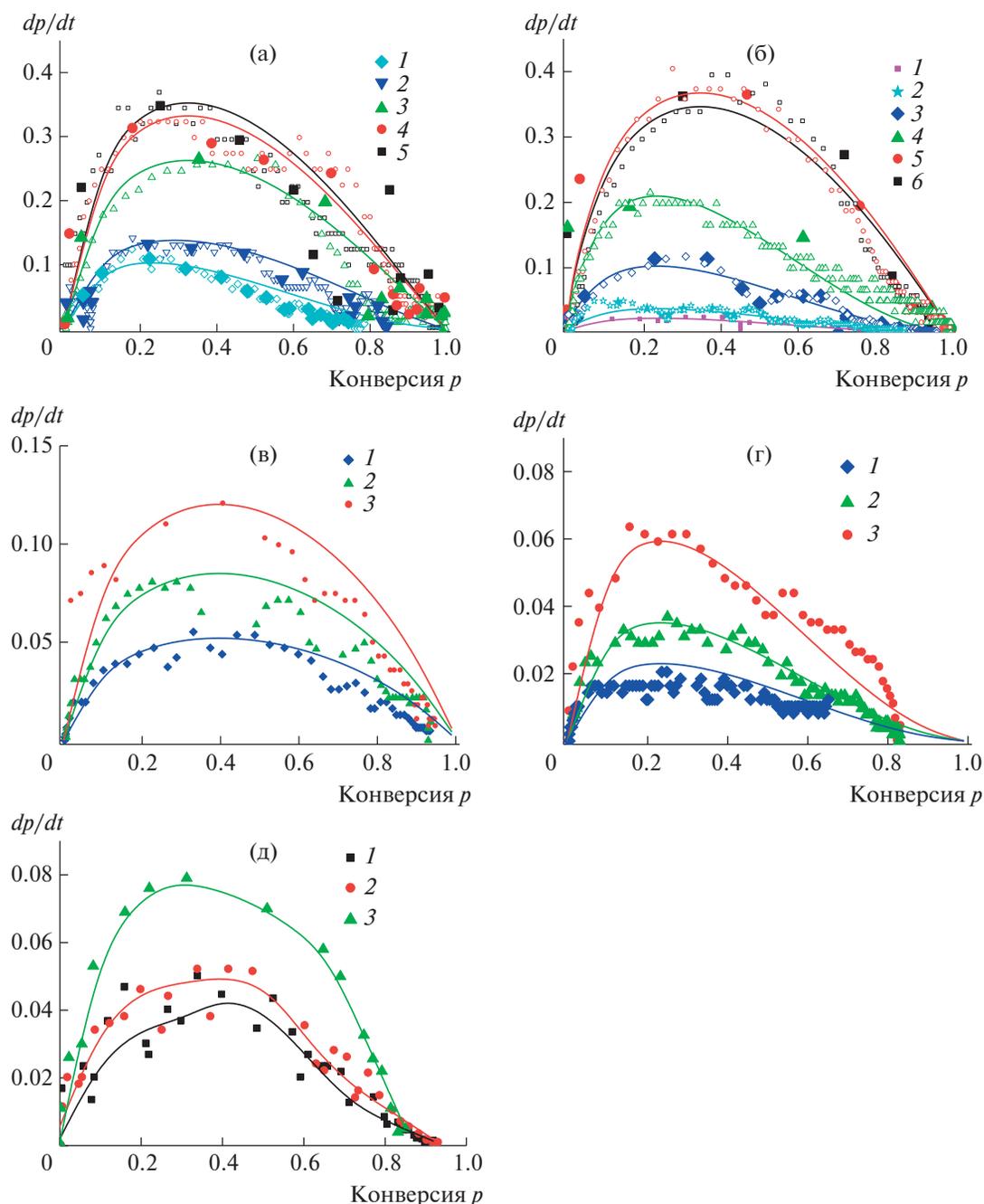


Рис. 3. Зависимости скорости полимеризации от конверсии при полимеризации акрилоиламиноалканоев натрия в воде (большие точки – из необработанных экспериментальных данных, маленькие – аппроксимация В-сплайном) и теоретические зависимости (кривые). а – ААД-Na + персульфат аммония, концентрация ААД-Na 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.10 (4) и 0.20 моль/л (5); б – ААУ-Na + персульфат аммония, концентрация ААУ-Na 0.002 (1), 0.004 (2), 0.008 (3), 0.05 (4), 0.10 (5) и 0.20 моль/л (6); в – ААГ-Na + персульфат калия, концентрация ААГ-Na 0.02 (1), 0.05 (2) и 0.10 моль/л (3); г – ААП-Na + персульфат калия, концентрация ААП-Na 0.02 (1), 0.05 (2) и 0.10 моль/л (3); д – ААГ-Na + персульфат аммония, концентрация ААГ-Na 0.015 (1), 0.025 (2) и 0.050 моль/л (3).

растворах с высокими скоростями и конверсиями оказалась общим свойством ω -акрилоиламиноалканоев, не связанным с образованием мицелл мономерами. Это обусловлено, с одной стороны, общей склонностью замещенных мономерных акриламидов к агрегации в воде и, с

другой стороны, агрегированным состоянием полимеров. Возможность внутримакромолекулярной агрегации образующегося полимера стабилизирует и агрегаты мономера, что способствует увеличению скорости протекания полимеризации. Такой механизм стабилизации полимер-мо-

номерных частиц характерен для микроэмульсионной полимеризации, стартующей с гомогенной фазы [95, 97]. Для эмульсионных и микроэмульсионных процессов характерны две особенности: первая — наличие довольно продолжительного стационарного периода с высокой скоростью полимеризации вплоть до конверсии 40–60%; вторая — максимальная скорость полимеризации достигается не в начальный период (при максимальной брутто концентрации мономера), а при некоторой довольно значительной величине конверсии (39% в модели Моргана–Калера). Это обусловлено именно стабилизацией частиц и солюбилизацией в них большого количества мономера.

Исходя из представленных экспериментальных фактов, можно сделать вывод, что полимеризация акрилоиламиноалканоатов натрия в воде осуществляется по механизму, близкому к микроэмульсионному. Это означает, что инициирование и нуклеация протекают в фазе раствора на протяжении всего времени реакции, одновременно происходит формирование мицелл на растущих макрорадикалах за счет динамического обмена с мицеллами мономера или за счет солюбилизации и ассоциации молекул немичеселлообразующего мономера на олигомерных радикалах со степенью полимеризации выше пороговой. Рост цепи при этом происходит локализовано в мицеллах, содержащих макрорадикал и солюбилизированные молекулы мономера. Механизм полимеризации можно описать следующим образом.

1. Распад инициатора приводит к образованию первичных радикалов $\cdot\text{SO}_4^-$ и $\cdot\text{OH}^-$. Данные о концевых группах полимера, полученные методом МАЛДИ-масс-спектрометрии [94, 101], свидетельствуют о том, что основным иницирующим радикалом является (в случае ААУ-На) $\cdot\text{OH}^-$, образующийся при взаимодействии первичных радикалов с водой (поскольку концентрация мономера в растворе мала, а одинаковый заряд первичных радикалов $\cdot\text{SO}_4^-$ и мицелл препятствует их взаимодействию). Оба радикала заряжены отрицательно, поэтому их взаимодействие непосредственно с мицеллами мономера маловероятно; инициирование происходит в фазе гомогенного раствора при взаимодействии радикалов с одиночными молекулами мономера. В случае не образующих мицеллы мономеров ААГ-На и ААП-На это единственно возможный вариант.

2. Рост цепи может начинаться в растворе и продолжаться именно в растворе некоторое время, либо инициированная молекула мономера может захватываться в мицеллу в результате динамического обмена. Первый вариант реализуется для ААГ-На и ААП-На, второй более вероятен для мицеллообразующих ААУ-На и ААД-На.

3. В результате полимеризации, протекающей в растворе, формируются олигомеры (олигорадикалы). Их макромолекулы обладают большей гидрофобностью по сравнению с молекулами мономера (за счет алифатической основной цепи). Образующиеся олигорадикалы формируют мицеллоподобные частицы, которые принимают участие в ассоциации. Молекулы мономера ассоциируются с олигорадикалами — в случае ААУ-На и ААД-На возможность этого не вызывает сомнений, в случае ААГ-На и ААП-На представляется вполне вероятной.

4. Рост цепи продолжается в частице, содержащей олигорадикал и ассоциированные молекулы мономера, находящиеся в состоянии динамического обмена с вмещающим раствором и мицеллами мономера (если они есть). Внедрение в мицеллу или генерирование в ней одного олигорадикала со степенью полимеризации, например, около 20, что по порядку сопоставимо с числом агрегации сферических мицелл, способствует значительному снижению в образовавшемся агрегате доли несвязанных молекул ПАВ и уменьшению скорости их диффузии из агрегата, тогда как скорость диффузии мономера в агрегат остается прежней. Это приводит к преобладанию процесса диффузии молекул мономера в агрегат до тех пор, пока их содержание не станет равновесным с содержанием их в дисперсионной среде. Таким образом, с повышением степени полимеризации цепи, содержание в агрегатах не связанных в цепь молекул ПАВ стремится оставаться на одном уровне, соответствующем их содержанию в мицелле мономерного ПАВ. Вместе с тем доля связанных в полимерную цепь в качестве мономерных звеньев молекул ПАВ постоянно увеличивается, и агрегат превращается в макромолекулу с сорбированным внутри клубка мономером, за счет полимеризации которого продолжается рост цепи.

Если по своей природе мономерное ПАВ склонно формировать цилиндрические мицеллы, например ПАВ с гидротропным противоионом, то получающаяся макромолекулярная цепь со степенью полимеризации существенно выше числа агрегации исходной мицеллы, формирует подобную цилиндрическую унимacroмолекулярную мицеллу, но со значительно большей длиной [77].

Если же тенденция к образованию цилиндрических мицелл отсутствует, то сформировавшаяся макромолекула при достижении степени полимеризации, превышающей предельное число агрегации для сферических мицелл (10–170), принимает самостоятельные конформации, отличные от конформации, сходной со сферической мицеллой. Это может быть конформация “жемчужного ожерелья”, в которой длинная мак-

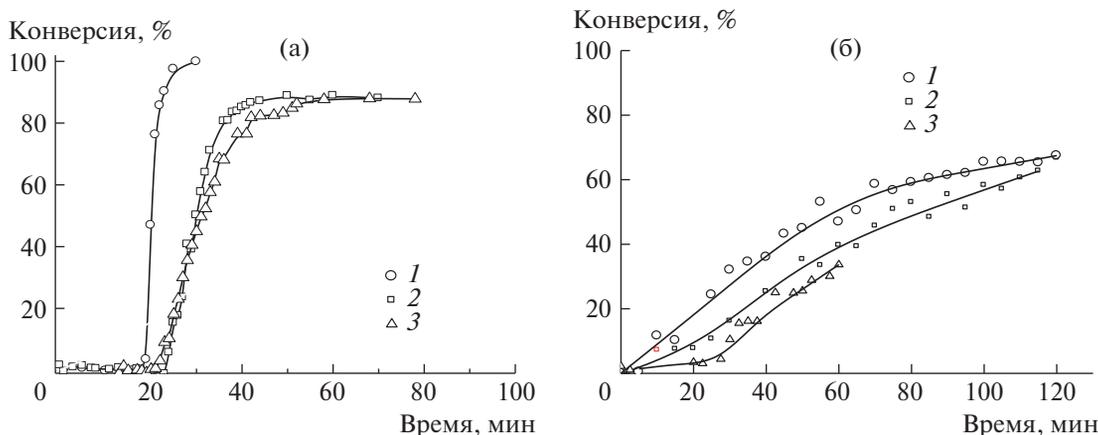


Рис. 4. Зависимости конверсии мономеров от времени в ходе полимеризации при $C = 0.1$ моль/л в воде (а) и в смеси вода 20% + диоксан 80% (б). а: 1 – ААУ-На, 2 – ААГ-На, 3 – ААП-На; б: 1 – ААУ-Н, 2 – ААГ-Н, 3 – ААП-Н [94].

ромолекулярная цепь формирует множество мицеллоподобных агрегатов, связанных воедино. Альтернативой могут быть конформации развернутого статистического клубка, свойственные заряженным водорастворимым полимерам (разрушение мицеллярной структуры, полимер остается в растворе), или плотной глобулы (разрушение мицеллярной структуры, сопровождающееся осаждением полимера). В случае полиакрилоил-аминоалканоев реализуется вариант “жемчужного ожерелья”, что подтверждается высокими степенями полимеризации по сравнению с числами агрегации сферических мицелл, наличием в растворе гидрофобных доменов, солюбилизующих пирен и красители, отсутствием выраженного эффекта полиэлектролитного набухания при разбавлении раствора.

5. Прекращение роста цепи происходит либо по реакции передачи цепи (на полимер, на мономер), либо в результате обрыва. Бимолекулярный обрыв при взаимодействии двух макрорадикалов близкой степени полимеризации маловероятен, поскольку макрорадикалы представляют собой заряженные частицы, стабилизированные двойным электрическим слоем. Более вероятен обрыв при захвате частицей, содержащей макрорадикал, коротких олигорадикалов или иницированных мономерных молекул из раствора.

Для подтверждения того, что именно агрегатобразование влияет на характер протекания полимеризации, была осуществлена полимеризация акрилоиламиноалкановых кислот в немиллизирующей среде – водно-диоксановой смеси (20 : 80). Соответствующие кривые конверсии представлены на рис. 4б в сравнении с данными мицеллярной полимеризации в воде (рис. 4а). Вид кривых конверсии в воде соответствует микроэмульсионному режиму [98], в водном диоксане – гомогенной полимеризации. В органическом растворите-

ле наблюдается менее продолжительный индукционный период и более плавное начало полимеризации. Значительное замедление реакции происходит уже при конверсии 40%, тогда как в мицеллярном или микроэмульсионном режиме высокая скорость полимеризации поддерживается до конверсии 70–80%.

Гладкие кинетические кривые свидетельствуют о том, что полимеризация ААУ-Н и ААГ-Н в водном диоксане протекает в гомогенном режиме: максимальная скорость полимеризации наблюдается в начальный период времени и затем процесс осуществляется с постепенным понижением скорости. Полимеризация ААП-Н в водном диоксане, вероятно, протекает в обратном микроэмульсионном режиме.

Гомогенный режим полимеризации ААУ-Н и ААГ-Н в водно-диоксановой смеси обусловлен приблизительно одинаковым сродством карбоксильных групп, алифатических хвостов и растущих цепей к растворителю, следствием чего является отсутствие агрегации как мономера, так олигомеров. В случае ААП-Н соотношение полярных и гидрофобных частей молекулы мономера способствует формированию мономер-олигомерных агрегатов со структурой обращенных мицелл.

Таким образом, показано, что полимеризация акрилоиламиноалканоев натрия в воде реализуется в микроэмульсионном режиме вне зависимости от длины углеводородной развязки между акриламидной и карбоксилатной группой. Это обусловлено агрегацией мономера на растущих макрорадикалах. Полимеризация акрилоиламинокарбоновых кислот в водно-диоксановых смесях может протекать как в гомогенном, так и в микроэмульсионном режиме в зависимости от длины углеводородной развязки: в гомогенном

режиме в случае гидрофобных мономеров, в микроэмульсионном – в случае полярных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мицеллярная полимеризация ионных мицеллообразующих мономеров в водных и неводных растворах – эффективный путь синтеза гребнеобразных полиэлектролитов и полиэлектролит-коллоидных комплексов. Мицеллярная полимеризация кинетически эквивалентна микроэмульсионной полимеризации и может быть описана в рамках кинетической модели Моргана и Калера. Мицеллярный режим полимеризации реализуется не только для мицеллообразующих мономеров, но и в растворах сильно ассоциированных мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-10132).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rusanov A.I. // *Colloid J.* 2014. V. 76. P. 121.
- Sinha S.K., Medalia A.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. № 1. P. 281.
- Freedman H.H., Mason J.P., Medalia A.I. // *J. Org. Chem.* 1958. V. 23. № 1. P. 76.
- Medalia A.I., Freedman H.H. // *Pat.* 2874151 USA. 1959.
- Hyde A.J., Robb D.J.M. // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. № 10. P. 2089.
- Paleos C.M., Stassinopoulou C.I., Malliaris A. // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. № 2. P. 251.
- Rodriguez J.L., Schulz P.C., Pieroni O., Vuano B. // *Colloid Polym. Sci.* 2004. V. 282. P. 734.
- Larrabee C.E., Sprague E.D. // *J. Colloid Interface Sci.* 1986. V. 114. № 1. P. 256.
- Sprague E.D., Duecker D.C., Larrabee C.E. // *J. Colloid Interface Sci.* 1983. V. 92. P. 416.
- Samakande A., Hartmann P.C., Sanderson R.D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 296. P. 316.
- Hamid S.M., Sherrington D.C. // *Polymer.* 1987. V. 28. № 2. P. 325.
- Aoki S., Morimoto Y. // *Polym. Bull.* 1996. V. 37. № 6. P. 777.
- Larrabee C.E., Sprague E.D. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1979. V. 17. P. 749.
- Wu H., Kawaguchi S., Ito I. // *Colloid. Polym. Sci.* 2004. V. 282. P. 1365.
- Glatzhofer D.T., Cho G., Lai C.L., O'Rear E.A., Fung B.M. // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 2949.
- Wang J., Warner I.M. // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. № 21. P. 3773.
- Billiot F.H., Mccarrol M., Billiot E.J., Rugutt J.K., Morris K., Warner I.M. // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 8. P. 2993.
- Arai K., Yamazaki K. // *Polym. J.* 1993. V. 25. № 11. P. 1169.
- Tundo P., Kippenberger D.J., Klahn P.L., Prieto N.E., Jao T.-C., Fendler J.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 2. P. 456.
- Dobashi A., Hamada M., Dobashi Y., Yamaguchi J. // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 3011.
- Arai K., Sugita J., Ogiwara Y. // *Makromol. Chem.* 1987. V. 188. № 11. P. 2511.
- Tian L., Yam L., Wang J., Tat H., Uhrich K.E. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 2317.
- Friberg S.E., Thundathil R., Stoffer J.O. // *J. Polym. Sci.* 1980. V. 18. P. 2629.
- Chu D.Y., Thomas J.K. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 2212.
- Henley E.J., Johnson E.R. *Chemistry and Physics of High Energy Reactions.* Washington: Univ. Press, 1969.
- Egorov B.B., Zubov B.P. // *Успехи химии.* 1987. V. 56. № 12. P. 2076.
- Egorov V.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 10. P. 1727.
- Egorov B.B., Батракова Е.В., Zubov B.P. // *Высокомолек. соед. А.* 1988. V. 30. № 9. P. 1859.
- Egorov B.B., Батракова Е.В., Zubov B.P. // *Высокомолек. соед. А.* 1990. V. 32. № 5. P. 927.
- Egorov B.B., Батракова Е.В., Ксенофонтова О.Б., Zubov B.P. // *Высокомолек. соед. А.* 1988. V. 30. № 9. P. 1854.
- Egorov B.B., Зайцев Р.Ю., Zubov B.P. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. V. 33. № 8. P. 1587.
- Egorov B.B., Ксенофонтова О.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. V. 33. № 8. P. 1780.
- Hamid S., Sherrington D. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986. P. 936.
- Dreja M., Pyckhout-Hintzen W., Tieke B. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 272.
- Michas J., Paleos C.M., Dais P. // *Liq. Cryst.* 1989. V. 5. № 6. P. 1737.
- Nagai K., Ohishi Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1987. V. 25. P. 1.
- Nagai K., Ohishi Y., Inaba H., Kudo S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1985. V. 23. P. 1221.
- Gutierrez-Hijar D.P.D.J., Becerra F., Puig J.E., Soltero-Martinez J.F.A., Sierra M.B., Schulz P.C. // *Colloid Polym. Sci.* 2004. V. 283. P. 74.
- Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов / Под ред А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. М.: Физматлит, 2009.
- Gan L.M., Chew C.H. // *J. Dispersion Sci. Technol.* 1984. V. 5. № 2. P. 179.
- Gan L.M., Yeoh K.W., Chew C.H., Koh L.L., Tan T.L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42. № 1. P. 225.
- Imae T., Chew C.H., Gan L.M. // *Colloids Surf.* 1991. V. 61. P. 75.
- Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L. // *Polym. Bull.* 1989. V. 22. P. 123.
- Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L., Ng S.-C. // *J. Macromol. Sci. A.* 1990. V. 27. № 6. P. 711.

45. Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L., Teo H.H. // *J. Macromol. Sci. A.* 1989. V. 26. № 4. P. 663.
46. Yeoh K.W., Chew C.H., Tan T.L., Koh L.L. // *Environment. Monitoring Assessment.* 1991. V. 19. № 1–3. P. 215.
47. Roy S., Dey J. // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 23. P. 9625.
48. Nayak R.R., Roy S., Dey J. // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 12401.
49. Nayak R.R., Roy S., Dey J. // *Colloid Polym. Sci.* 2006. V. 285. № 2. P. 219.
50. Roy S., Dey J. // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 23. P. 10362.
51. Roy S., Dey J. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006. V. 79. № 1. P. 59.
52. Roy S., Dey J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 307. № 1. P. 229.
53. Roy S., Mohanty A., Dey J. // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 414. № 1–3. P. 23.
54. Roy S., Nayak R.R., Dey J. // *Colloids Surf. A.* 2006. V. 290. P. 62.
55. Paleos C.M., Margomenou-Leonidopoulou G., Malliaris A. // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 1988. V. 161. № 1. P. 385.
56. Zhang X., Wang M., Wu T., Jiang S., Wang Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 6572.
57. Hamid S.M., Sherrington D.C. // *Polymer.* 1987. V. 28. № 2. P. 332.
58. Summers M., Eastoe J. // *Langmuir* 2003. V. 19. № 16. P. 6357.
59. Joynes D., Sherrington D.C. // *Polymer.* 1996. V. 37. № 8. P. 1453.
60. Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Zorin I.M., Bushin S.V., Lebedeva E.V., Strelina I.A., Bezrukova M.A., Lezov A.A., Makarov I.A., Bilibin A.Yu. // *Polymer Science A.* 2011. V. 53. № 5. P. 355.
61. Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Lebedeva E.V., Strelina I.A., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Mikusheva N.G., Ivanova V.O., Makarov I.A., Zorin I.M., Bilibin A.Yu. // *Polymer Science A.* 2011. V. 53. № 8. P. 666.
62. Tsvetkov N.V., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Mikhailova M.E., Zorin I.M., Makarov I.A., Bilibin A.Yu. // *Colloid Polym. Sci.* 2014. V. 292. P. 2727.
63. Yazhgur P.A., Akent'ev A.V., Bilibin A.Yu., Zorin I.M., Noskov B.A. // *Colloid J.* 2012. V. 74. № 6. P. 743.
64. Tsvetkov N.V., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Zorin I.M., Bilibin A.Yu. // *Polymer.* 2014. V. 55. № 7. P. 1716.
65. Hartmann P.C., Dieudonné P., Sanderson R.D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 284. P. 289.
66. Fukuda H., Diem T., Stefely J., Kezdy F.J., Regen S.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 9. P. 2321.
67. Lerebours B., Perly B., Pileni M.P. // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 147. № 5. P. 503.
68. Lerebours B., Perly B., Pileni M.P. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1989. V. 79. P. 239.
69. Hartmann P.C., Sanderson R.D. // *Macromol. Symp.* 2005. V. 225. P. 229.
70. Higashi N., Adachi T., Niwa M. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 5. P. 1475.
71. Summers M., Eastoe J., Davis S., Du Z., Richardson R.M., Heenan R.K., Steytler D., Grillo I. // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 17. P. 5388.
72. Kline S.R. // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 2726.
73. Gerber M.J., Kline S.R., Walker L.M. // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 20. P. 8510.
74. Gerber M.J., Walker L.M. // *Langmuir.* 2006. V. 22. № 3. P. 941.
75. Kline S.R. // *J. Appl. Cryst.* 2000. V. 33. № 3. P. 618.
76. Kuntz D.M., Walker L.M. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 6417.
77. Walker L.M., Kuntz D.M. // *Current Opinion Colloid Interface Sci.* 2007. V. 12. P. 101.
78. Bilibin A.Yu., Scherbinina T.M., Kondratenko Ju.A., Zorina N.A., Zorin I.M. // *Colloid. Polym. Sci.* 2015. V. 293. P. 1215.
79. Zorin I.M., Shcherbinina T.M., Mel'nikov A.B., Molchanov V.S., Bilibin A.Yu. // *Colloid. J.* 2014. V. 76. № 3. P. 314.
80. Bilibin A.Yu., Sukhanova T.M., Kondratenko Yu.A., Zorin I.M. // *Polymer Science B.* 2013. V. 55. № 1–2. P. 22.
81. Bilibin A.Yu., Shcherbinina T.M., Girbasova N.V., Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Molchanov V.S., Zorin I.M. // *Design. Monomers Polymers.* 2016. V. 19. № 5. P. 369.
82. Tsvetkov N.V., Mikusheva N.G., Lezov A.A., Gubarev A.S., Mikhailova M.E., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Lebedeva E.V., Zorin I.M., Shcherbinina T.M., Bilibin A.Yu. // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 75. P. 251.
83. Zorin I.M., Shcherbinina T.M., Demidov E.I., Mechtava E.V., Zorina N.A., Fetin P.A., Bilibin A.Yu. // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. P. 1169.
84. Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Bykov D.S., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Zakharova Yu.A., Tolstoy P.M., Vovk M.A. // *Polymer Science B.* 2019. V. 61. № 6. P. 715.
85. Shulevich Y., Dukhanina E., Navrotskii A., Novakov I. // *Colloid Polym. Sci.* 2018. V. 296. P. 871.
86. Novakov I.A., Shulevich Y.V., Zakharova Y.A., Chang L.T.D., Dukhanina E.G., Navrotskii A.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. P. 597.
87. Shulevich Y.V., Kovaleva O.Y., Navrotskii A.V., Zakharova Yu.A., Zevin A.B., Novakov I.A. // *Polymer Science A.* 2007. V. 49. № 12. P. 1284.
88. Bezzaoucha F., Lochon P., Jonquieres A., Fischer A., Bremilla A., Ainad-Tabet D. // *Eur. Polym. J.* 2007. V. 43. P. 4440.
89. Patist A., Oh S.G., Leung R., Shah D.O. // *Colloids Surf. A.* 2001. V. 176. № 1. P. 3.
90. Cochlin D., Zana R., Candau F. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 21. P. 5765.
91. Cochlin D., Candau F., Zana R. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 21. P. 5755.
92. Kim T.-H., Choi S.-M., Kline S.R. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 2844.
93. Zhu Z., Gonzalez Y.I., Xu H., Kaler E.W., Liu S. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 949.

94. Zorin I.M., Podolskaya E.P., Bilibin A.Yu. // Eur. Polym. J. 2019. V. 110. P. 355.
95. Nomura M., Tobita H., Suzuki K. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 175. P. 1.
96. Schork F.J., Luo Y., Smulders W., Russum J.P., Butté A., Fontenot K. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 175. P. 129.
97. Chow P.Y., Gan L.M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 175. P. 257.
98. Katime I., Arellano J., Schulz P. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 296. P. 490.
99. Morgan J.D., Lusvardi K.M., Kaler E.W. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1897.
100. Tajima K., Aida T. // Chem. Commun. 2000. P. 2399.
101. Зорин И.М., Макаров И.А., Поляков Н.Б., Подольская Е.П., Билибин А.Ю. // Научное приборостроение. 2008. Т. 18. № 4. С. 73.

УДК 541(64+183)

АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ

© 2022 г. М. Ю. Заремский^{а,*}, Н. С. Мелик-Нубаров^а, И. Д. Гроздова^а,
Э. Э. Алиев^а, С. А. Румянцев^а

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

*e-mail: zaremski@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Предложены новые способы получения привитых и разветвленных амфифильных сополимеров на основе полиэтиленгликоля. Радикальной полимеризацией с участием ТЕМПО и серной кислоты осуществлен контролируемый синтез привитых сополимеров метилметакрилата с полиэтиленгликольметакрилатом. Радикальной сополимеризацией алилацетата и полиэтиленгликольакрилата в присутствии дивинилбензола синтезированы разветвленные сополимеры. Показана способность таких сополимеров формировать мицеллы в водной среде, исследована их цитотоксичность и способность подавлять устойчивость человеческих раковых клеток NCI/ADR-RES.

DOI: 10.31857/S2308114722700121

ВВЕДЕНИЕ

Свойства амфифильных сополимеров во многом зависят от их состава и морфологии. Например, они определяют размер, форму и стабильность коллоидных частиц, которые амфифильные сополимеры формируют в водных растворах. Учет этих факторов особенно важен при конструировании носителей для доставки лекарств, поскольку размер и морфология полимерных объектов в значительной мере управляет их взаимодействием с целевыми клетками и клетками ретикулоэндотелиальной системы (такими как макрофаги и дендритные клетки). Контроль стабильности полимерных контейнеров определяет скорость их выведения, а значит, также влияет на биодоступность содержащегося в полимерных частицах лекарства [1].

Сополимеры на основе ПЭГ наиболее выделяются среди амфифильных сополимеров благодаря своей самоорганизации в водном растворе с образованием широкого спектра структур [2]. Одной из важнейших особенностей сополимеров ПЭГ является их способность повышать чувствительность раковых клеток к химиотерапии, делая актуальным их применение в фармакологии. Прежде всего это относится к плюронидам — блок-сополимерам этиленоксида и пропиленоксида. Большинство плюронигов подавляют устойчивость клеток к лекарствам в concentra-

ции на один—два порядка меньше цитотоксичной.

Важно понимать, какие физико-химические особенности плюронигов обуславливают их воздействие на устойчивость раковых клеток к лекарствам. Известно, что сходным с плюрониками действием обладают полиэтоксилированный α -токоферол сукцинат, блок-сополимеры ПЭГ с полидиметилсилоксаном или поликапролактаном, сополимеры полиглицерина с полипропиленоксидом [3–6]. Все упомянутые полимеры имеют небольшую массу гидрофобного блока и действуют подобно низкомолекулярным ПАВ. К сожалению, круг макромолекулярных структур, которые эффективны в ингибировании устойчивости раковых клеток к лекарствам ограничивается, с одной стороны, блок-сополимерами, и с другой — сополимерами, которые содержат в гидрофобном блоке простые или сложноэфирные звенья с кислородными атомами в основной цепи.

В настоящей работе предпринята попытка ответить на вопросы — могут ли подавлять резистентность полимеры, содержащие сложноэфирные связи в боковых цепях? Как влияет строение цепи сополимера (блочное, привитое, разветвленное) на его взаимодействие с раковыми клетками? Для этого были получены новые сополимеры и разработаны новые способы получения

амфифильных сополимеров на основе ПЭГ, способных к самоорганизации в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилметакрилат марки “Aldrich” очищали от ингибитора – монометилового эфира гидрохинона перегонкой при пониженном давлении в токе инертного газа ($T_{\text{кип}} = 41^\circ\text{C}$ при 80 мм рт.ст., $n_{\text{D}}^{20} = 1.414$). 2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил марки “Sigma” применяли без дополнительной очистки. Аллилацетат компании “Show Denko K.K.” очищали перегонкой ($n_{\text{D}}^{20} = 1.404$). Монометиловый эфир полиэтиленгликольакрилата (ПЭГА) производства “Aldrich” с $M_n = 480$ использовали без дополнительной очистки. Дивинилбензол (“Aldrich”) очищали, пропуская через колонку с окисью алюминия. Радикальный инициатор ДАК (“Реахим”) очищали перекристаллизацией из этанола. Моноэтиловый эфир полиэтиленгликольметакрилата (ПЭГМА) с $M_n = 1900$ получали по методике [7]. По данным спектроскопии ЯМР ^1H он содержал 95% концевых виниловых групп.

Привитые сополимеры ММА с ПЭГМА готовили растворением заданного количества ДАК, ПЭГМА и ТЕМПО в ММА с последующей трехкратной дегазацией раствора в вакууме при 5×10^{-3} мм рт.ст. Концентрация реагентов составляла $[\text{ДАК}]_0 = [\text{ТЕМПО}]_0 = 0.05$ моль/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.035$ моль/л. Синтез осуществляли при 80°C в запаянных ампулах. Соплимеры осаждали из 10%-ного раствора в дихлорэтане в смесь изопропанол : гексан в соотношении 1 : 1 и высушивали в вакууме.

Блок-сополимеры ПММА–блок–ПЭГ синтезировали по методике [8]. ПЭГ с концевой бромизобутиратной группой (ПЭГБ) получали по методике [9]. Затем 52.5 мг (10 ммоль/л) ПЭГБ растворяли в ампуле в 100 мкл анизол, дегазировали барботированием аргона в течение 15 мин. В отдельную емкость взвешивали 2.5 мг (10 ммоль/л) CuCl и 21 мг (20 ммоль/л) динонилбипиридила (dNbpy). К смеси добавляли 400 мкл дегазированного ММА. Итоговое мольное отношение компонентов составляло ПЭГБ : CuCl : dNbpy : ММА = 1 : 1 : 2 : 179. После чего 160 мкл раствора CuCl перенесли в ампулу с инициатором, повторно дегазировали, ампулу запаивали и проводили полимеризацию при 95°C в течение 12 ч. Продукт растворяли в хлороформе, жидкую фракцию отделяли, упаривали до исчезновения запаха анизол. Далее полимер очищали от следов катализатора хроматографией на колонке с Al_2O_3 .

Разветвленные сополимеры получали полимеризацией в смеси 0.36 мл ПЭГА, 8.6 мл аллилацетата, 0.18 либо 0.09 мл (2 и 1 мас. % соответственно) дивинилбензола и 15 мг ДАК. Смесь вакууми-

ровали, как описано выше, и проводили реакцию при 80°C в течение 5 ч. Продукты осаждали пятикратным избытком гексана и высушивали осадок в вакуумном сушильном шкафу.

Кинетику полимеризации изучали методом изотермической калориметрии на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. При расчете конверсии использовали значения теплоты полимеризации метилметакрилата 57.7 кДж/моль, а при сополимеризации ПЭГА и аллилацетата – значения теплоты для обоих мономеров брали равным 85.3 кДж/моль.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров анализировали методом ГПХ на хроматографе “GPC-120” фирмы “PolymerLabs”, оснащенном двумя колонками “PLgel 5 μl MIXEDB” ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$). Анализ проводили в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr при 50°C и скорости потока 1 мл/мин. Молекулярную массу рассчитывали по калибровке по узкодисперсным стандартам ПММА. Анализ разветвленных сополимеров методом ГПХ выполняли с помощью хроматографа “Agilent 1280 Infinity II” с рефрактометрическим и LALLS-детекторами, используя ТГФ в качестве элюента при 40°C и скорости потока 0.3 мл/мин. В качестве стандартов для калибровки применяли узкодисперсный ПС.

Для проведения ЯМР-анализа готовили 2% растворы анализируемого вещества в 0.6 мл CDCl_3 . Спектры ЯМР ^1H регистрировали на ЯМР-спектрометре “Bruker DRX500”.

Динамическое светорассеяние выполняли на гониометре рассеянного лазерного света “PhotoCor” с гелий-неоновым лазером ($\lambda = 633$ нм, 15 мВт) в качестве источника света. Растворы сополимеров обеспыливали фильтрованием через полиэфирные фильтры диаметром пор 0.45 мкм непосредственно в измерительную кювету. Данные коррелятора накапливали в течение 15 мин, регистрируя с помощью программы FlexCor. Средние размеры частиц и их распределение рассчитывали с помощью программы DynaLS.

Влияние сополимеров на клетки тестировали на линии раковых клеток человека NCI/ADR-RES (ранее обозначавшиеся как MCF-7/ADR) по разработанной методике [10]. Для этого 1 мг сополимера растворяли в 20 мкл ацетона, диспергировали в 1 мл бессывороточной культуральной среды и готовили две серии последовательных разбавлений сополимера от 1000 до 15 мкг/мл. Для одной серии использовали раствор 5 мкг/мл доксорубицина в бессывороточной среде, а для второй серии – такую же среду без доксорубицина. Клетки инкубировали со 100 мкл полученных растворов в течение 1.5 ч в стандартных условиях. Каждое разведение образца анализировали в трех лунках с клетками. В качестве контроля применяли клет-

Таблица 1. Выход и молекулярно-массовые характеристики сополимеров П-(ММА-*co*-ПЭГМА). $[ДАК]_0 = [ТЕМПО]_0 = 0.05$, $[H_2SO_4] = 0.035$ моль/л, $T = 80^\circ C$

ПЭГМА, мас. %	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
10	105	22	33.7	1.2
	125	40	44.6	1.3
	150	59	52.4	1.4
	250	88	67.7	1.4
30	115	11	28.5	1.2
	122	22	41.7	1.4
	250	53	71.4	2.5

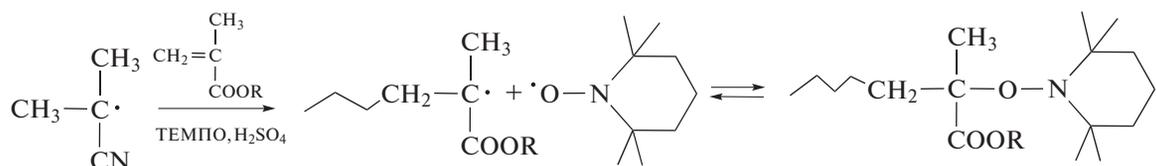
ки, инкубированные со 100 мкл среды без полимеров. По окончании инкубации растворы удаляли и клетки инкубировали трое суток в стандартных условиях в 0.2 мл культуральной среды с 10% сыворотки. На третий день определяли количество живых клеток в лунках планшета с помощью МТТ-теста [11]. Поглощение растворов формазана в лунках при 550 нм (D550) определяли на фотометре "Multiscan" ("Titertek", США). Влияние сополимера на жизнеспособность клеток оцени-

вали по соотношению D550 в лунках с клетками, инкубированными с полимером, и среднего значения D550 в контроле, принятого за 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез привитых сополимеров

Для контролируемого синтеза привитых амфифильных сополимеров ММА с ПЭГ был выбран метод обратимого ингибирования [12, 13]. Он отличается тем, что дает продукты без содержания токсичных примесей [14]. Известно, что осуществить контролируемый синтез сополимеров ММА указанным методом практически невозможно в силу двух причин [15, 16]. Во-первых, нитроксилы любой природы диспропорционируют с радикалами роста ММА. В результате, вместо "живых" цепей образуются "мертвые" макромолекулы. Во-вторых, фоновая концентрация нитроксидов, которые накапливаются в системе вследствие эффекта Фишера–Ингольда настолько высока, что полностью ингибирует полимеризацию уже на начальных, максимум на средних, конверсиях. Недавно мы разработали простой подход к контролируемому синтезу амфифильных сополимеров ММА с ПЭГМА путем их совместной полимеризации под действием системы ДАК–ТЕМПО–серная кислота [15]:



где $R = CH_3, (CH_2CH_2O)_nCH_3$

Определены оптимальные условия минимизации вероятности диспропорционирования радикалов роста с ТЕМПО и понижения фоновой концентрации нитроксила с помощью серной кислоты, что и позволило осуществить направленный синтез. Выбранная пара мономеров удобна тем, что их активности в радикальной полимеризации достаточно близки, т.е. состав сополимера не меняется по ходу синтеза и совпадает с составом мономерной смеси [17].

Оказалось, что при добавлении 0.035 моль/л H_2SO_4 в эквимольную систему $[ДАК]_0 = [ТЕМПО]_0 = 0.05$ моль/л полимеризация по окончании индукционного периода протекает на фоне концентрации свободного ТЕМПО 10^{-4} – 10^{-5} моль/л, и ее абсолютное значение практически не зависит от содержания ПЭГМА (рис. 1). С одной стороны, это на два–три порядка ниже, чем в отсутствие кислоты [15, 16], что обеспечивает протека-

ние реакции до глубоких конверсий, а с другой стороны, такой концентрации достаточно для поддержания режима обратимого ингибирования.

Об этом свидетельствует закономерный сдвиг кривых ММР сополимеров с конверсией (рис. 2) и низкое значение \bar{D} полимера (табл. 1). Исключение составляет образец, полученный с 30 мас. % ПЭГМА при конверсии 53%, с достаточно высоким значением $\bar{D} = 2.5$. Это может быть связано с частичным сшиванием сополимера под действием небольшой примеси ПЭГМА с двумя двойными связями.

Синтезированные таким образом две серии амфифильных привитых сополимеров содержали от 300 до 600 звеньев ММА в основной цепи и от двух до одиннадцати боковых цепей ПЭГ (табл. 2).

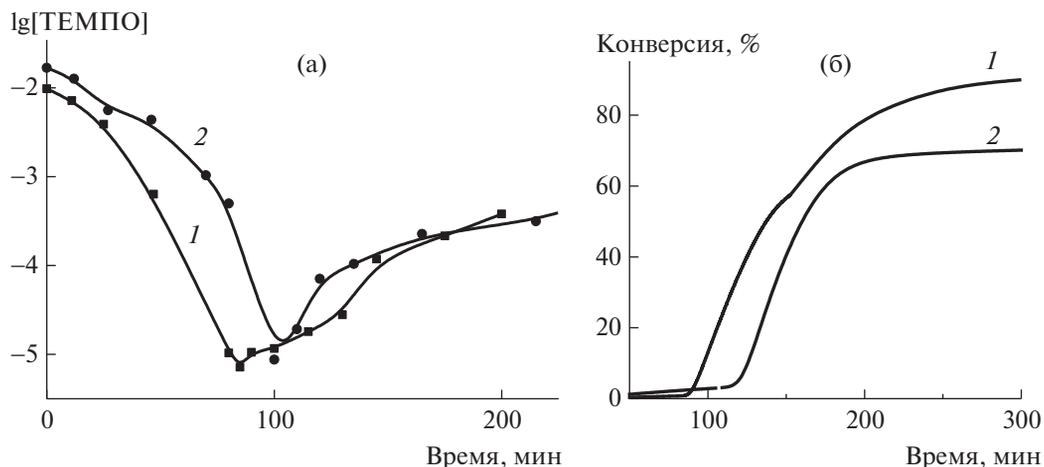


Рис. 1. Изменение концентрации ТЕМПО (а) и выхода сополимера (б) в процессе сополимеризации ММА с 10 (1) и 30 мас. % (2) ПЭГМА. [ДАК] = [ТЕМПО] = 0.05 моль/л, [H₂SO₄] = 0.035 моль/л, T = 80°C.

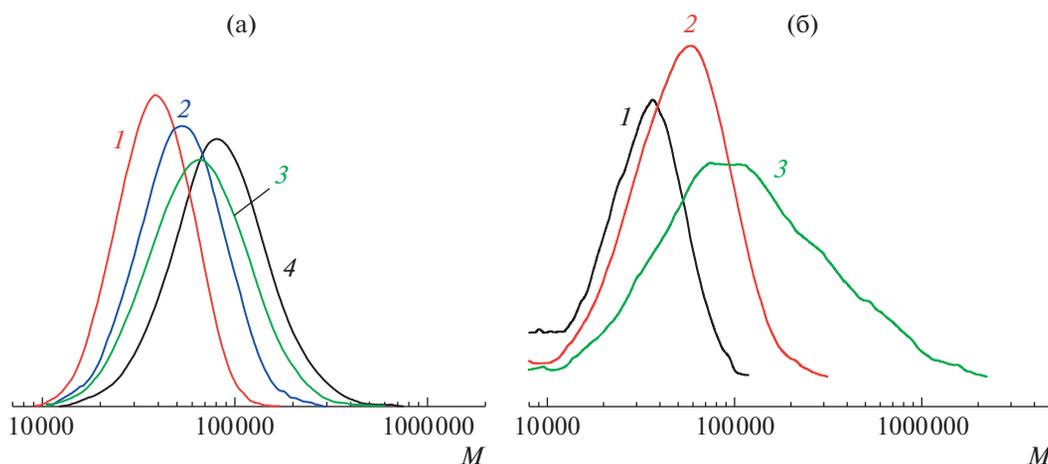
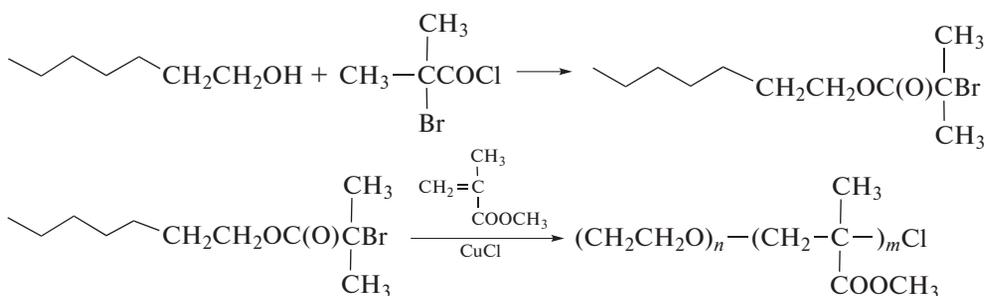


Рис. 2. Изменение кривых ММР с конверсией: а – 22 (1), 40 (2), 59 (3) и 88% (4); б – 11 (1), 22 (2) и 53 (3) для сополимеров ММА–ПЭГМА, полученных при 10 (а) и 30 мас. % ПЭГМА (б).

Синтез блок-сополимеров

Два образца блок-сополимера ПЭГ–блок–ПММА были получены по стандартной методике [17, 18]:



и охарактеризованы с помощью ГПХ и спектроскопии ЯМР (табл. 3).

Таблица 2. Синтезированные сополимеры и их характеристики

Образец	Мономер	Средний состав	Примечания к синтезу	R_h , нм
П-1	ММА	ПММА ₃₀₀ – <i>прив</i> –ПЭГМА _{1,8}	10 мас. % ПЭГМА	130
П-2		ПММА ₄₀₀ – <i>прив</i> –ПЭГМА _{2,4}		110
П-3		ПММА ₄₇₀ – <i>прив</i> –ПЭГМА _{2,8}		112
П-4		ПММА ₆₁₀ – <i>прив</i> –ПЭГМА _{3,5}		110
П-5	ММА	ПММА ₂₉₀ – <i>прив</i> –ПЭГМА _{6,5}	30 мас. % ПЭГМА	32
П-6		ПММА ₅₀₀ – <i>прив</i> –ПЭГМА _{11,3}		29
Б-1	ММА	ПММА ₂₂₀ – <i>блок</i> –ПЭГ ₁₁₅	18 мас. % ПЭГ	24
Б-2		ПММА ₅₈ – <i>блок</i> –ПЭГ ₁₁₅	46 мас. % ПЭГ	17
П–аллилацетат	Аллилацетат	ПАА _{10,5} – <i>прив</i> –ПЭГ ₃	–	69
Р-1	Аллилацетат	ПАА ₃₆ – <i>разв</i> –ПЭГ _{7,5}	1% ДВБ	73
Р-2		ПАА ₄₄₃ – <i>разв</i> –ПЭГ ₉₂	2% ДВБ	86

Синтез разветвленных сополимеров

Для получения разветвленных амфифильных сополимеров на основе ПЭГ впервые был применен подход, описанный в работах [19–21]. Суть метода заключается в сополимеризации виниловых мономеров с дивиниловыми в присутствии агента передачи цепи. При этом “сшиватель” и передатчик берутся в больших и сопоставимых количествах, чтобы получить сильно разветвленный полимер и избежать сшивания продукта. Разветвленные сополимеры, хотя и не являются регулярными, но обладают свойствами аналогичными дендримерам, при этом их синтез более простой и доступный [22].

Оригинальность подхода состояла в объединении мономера и передатчика цепи в одном веществе – аллиловом мономере. В отсутствие сшивателя радикальная сополимеризация аллилацетата и ПЭГА проходит по законам деградиционной передачи цепи и приводит к образованию олиго-

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров ПЭГ–*блок*–ПММА, полученных радикальной полимеризацией с переносом атома в анизоле при 95°C

Образец	[M]/[I]	$M_n \times 10^{-3}/P_n$ (ГПХ)	P_n (ЯМР)	\bar{D} (ГПХ)
ПЭГБ	–	4.8/108	109	1.09
Б-1	220	16.2/114	220	1.11
Б-2	53	8.5/45	58	1.12

меров за счет передачи цепи на аллилацетат. В присутствии дивинилбензола при сополимеризации аллилацетата и ПЭГА образуются амфифильные разветвленные полимеры.

Выход сополимера заметно уменьшается с увеличением содержания аллилацетата и понижением доли ПЭГА в мономерной смеси $f_{\text{ПЭГА}}$ (табл. 4).

Поскольку активность сомономеров не известна, предварительно были установлены значения констант сополимеризации. Для чего методом спектроскопии ЯМР ¹H был определен состав сополимеров, используя соотношение интегралов пиков при 3.36 м.д. (концевые метокси-группы ПЭГА) и 2.0–2.2 м.д. (протоны метильной груп-

Таблица 4. Выход и состав сополимера аллилацетата и ПЭГА ([ДАК] = 10 ммоль/л, $T = 80^\circ\text{C}$)

$f_{\text{ПЭГА}}$, мол. %	Выход сополимера, мас. %	$F_{\text{ПЭГА}}$, мол. %
50	95	–
30	56	78
20	–	74
15	28	–
10	22	48
7	–	38
5	12	30
4	9.1	–
2	5.1	15
1	3.3	13
0.5	2.4	–

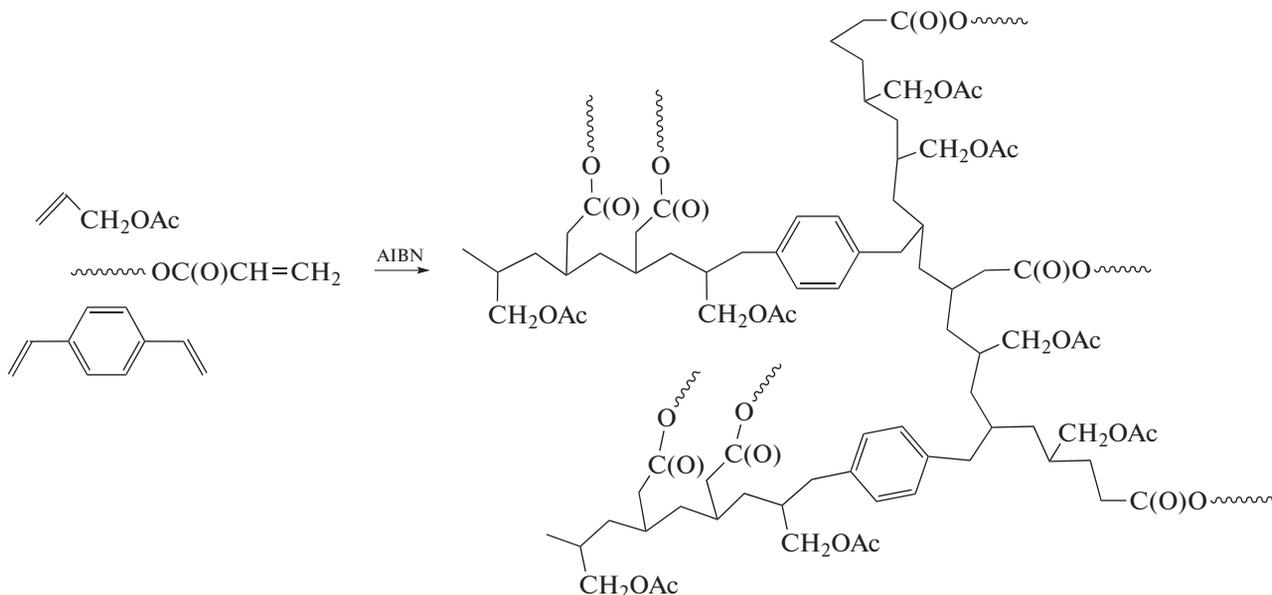
Таблица 5. Значение констант сополимеризации ПЭГА с аллилацетатом

Метод	$r_{\text{ПЭГА}}$	$r_{\text{аллилацетат}}$
МНК	8.5 ± 1.7	0.11 ± 0.01
Метод Файнмана–Росса	7.5 ± 0.9	0.09 ± 0.01

пы аллилацетата) (табл. 4). Константы сополимеризации были рассчитаны методом Файнмана–

Росса и методом наименьших квадратов (МНК) (табл. 5). Оказалось, что ПЭГА почти на два порядка активнее, чем аллилацетат. Это означает, что все сополимеры обогащены макромономером. Следовательно, для получения образцов с сопоставимым массовым содержанием обоих компонентов необходимо мольную долю ПЭГА в реакционной смеси понизить до 1–2%.

Разветвленные сополимеры ПЭГА и аллилацетата были получены при мольной доле ПЭГА 1% и дивинилбензола 1 и 2% в исходной смеси:



Выход сополимеров составил 3 и 4% соответственно. Методом спектроскопии ЯМР ^1H было установлено, что массовая доля ПЭГ в сополимерах находится в интервале 53–59% и не зависит от содержания дивинилбензола.

Для характеристики разветвленных сополимеров использован метод ГПХ, оборудованный рефрактометрическим детектором и детектором светорассеяния. Для линейных сополимеров значение M_n должно совпадать независимо от типа детектора, для разветвленных – второе (абсолютное) значение должно быть больше первого (относительного). Это различие должно расти при увеличении степени разветвления. Действительно, значение M_n линейного сополимера, определенное по обоим детекторам, совпадает в пределах ошибки измерения (табл. 6). При увеличении содержания сшивателя в полимеризационной смеси абсолютная молекулярная масса сополимера росла быстрее относительной ММ. Интересно, что при этом уменьшалась дисперсность (рис. 3; табл. 6).

Коллоидные свойства сополимеров в водных растворах

Известно, что блок-сополимеры, содержащие фрагменты ПЭГ, способны к самоорганизации в водном растворе с образованием широкого спектра структур в зависимости от состава [2]. Для исследования агрегации полученных нами амфифильных сополимеров в водных растворах мы использовали метод динамического светорассеяния. При анализе корреляционных функций методом регуляризации по Тихонову в большинстве образцов наблюдался единственный пик, средний гидродинамический радиус которого рассчитан в приближении формы частиц к сферической.

Блок-сополимеры ПММА с ПЭГ Б-1 и Б-2, содержащие 18 и 46 мас. % ПЭГ, образовывали частицы с R_h , равным 24 и 17 нм соответственно.

Средний гидродинамический радиус R_h полимерных частиц привитых сополимеров ПММА с 10 мас. % ПЭГ составлял 110–130 нм (см. табл. 2). Размер частиц, образованных привитыми сополимерами с 30% ПЭГ, был близок к 30 нм. Этот результат является вполне ожидаемым, поскольку

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, полученных при разной концентрации ДВБ ($[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л, $T = 80^{\circ}C$)

ДВБ, мас. %	Рефрактометрический детектор		Детектор светорассеяния	
	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
0	2.3	1.7	2.1	2.0
1	3.4	1.9	7.2	2.9
2	6.2	1.3	88.6	1.3

ку увеличение содержания ПЭГ облегчает экранирование остова ММА от контакта с водой. В обоих случаях размер частиц почти не менялся с ростом степени полимеризации макромолекул.

Средний гидродинамический радиус полученных ассоциатов слабо увеличивался с ростом концентрации полимеров. Это означает, что вода служит хорошим растворителем для полученных частиц, т.е. их поверхность гидрофильна.

Таким образом, показано, что строение макромолекул значительно влияет на поведение сополимеров ММА с ПЭГ в водном растворе. Мицеллы блок-сополимеров оказываются по размеру существенно меньше, чем их привитые аналоги (рис. 4).

Привитые сополимеры аллилацетата и ПЭГА также образуют мицеллы со средним гидродинамическим радиусом 70 нм (см. табл. 2). Это вдвое больше, чем у мицелл, сформированных из привитого сополимера ПЭГ и 70% гидрофобного ММА. Различие в размерах мицелл может быть связано с разной гидрофобностью ММА и аллилацетата и, следовательно, различием во внутрицепных гидрофобных взаимодействиях.

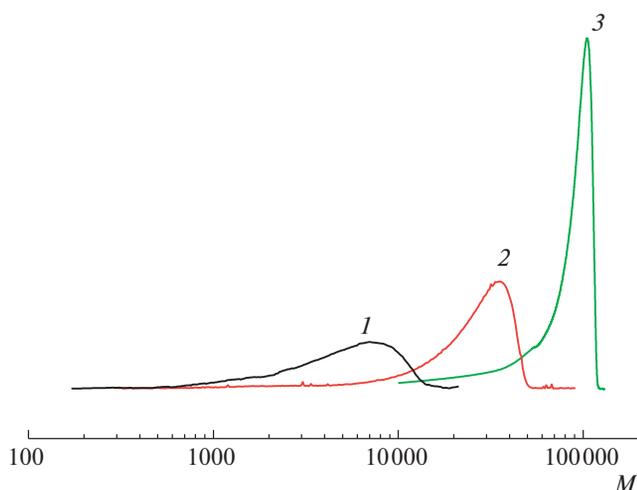


Рис. 3. Кривые ММР по данным LALLS-детектора сополимеров ПЭГА и аллилацетата в отсутствие сшивателя (1), в присутствии 1 (2) и 2% (3) сшивателя.

С увеличением содержания сшивателя, и соответственно ММ разветвленного сополимера, наблюдается увеличение среднего гидродинамического радиуса мицелл сополимеров. Поскольку доля ДВБ в составе сополимеров не превышала 2%, то маловероятно, что изменения гидродинамического размера вызваны изменением гидрофобности сополимера. Скорее всего, с ростом степени сшивки сополимера увеличиваются размеры макромолекулы, что приводит к укрупнению ассоциатов.

Взаимодействие сополимеров с клетками

Влияние полученных сополимеров на клетки было изучено на линии раковых клеток яичника человека NCI/ADR-RES, обладающих повышенной устойчивостью к лекарствам, в частности к противоопухолевому антибиотику доксорубици-

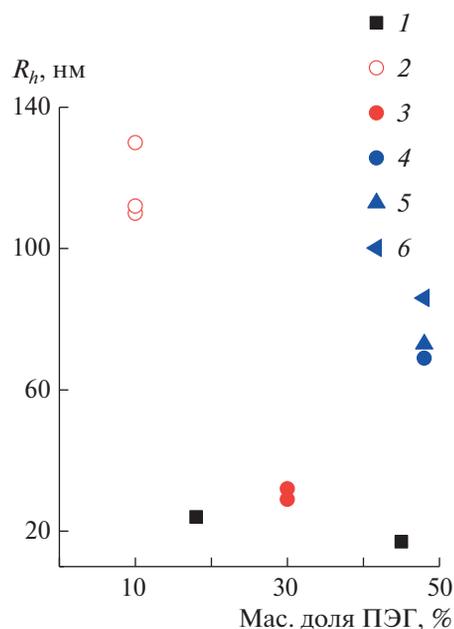


Рис. 4. Размеры мицелл блокных Б-1 и Б-2 (1), привитых П-1–П-4 (2), П-5–П-6 (3) и П–аллилацетат (4), а также разветвленных Р-1 (5) и Р-2 (6) сополимеров на основе ПЭГ (пояснения в тексте и табл. 2).

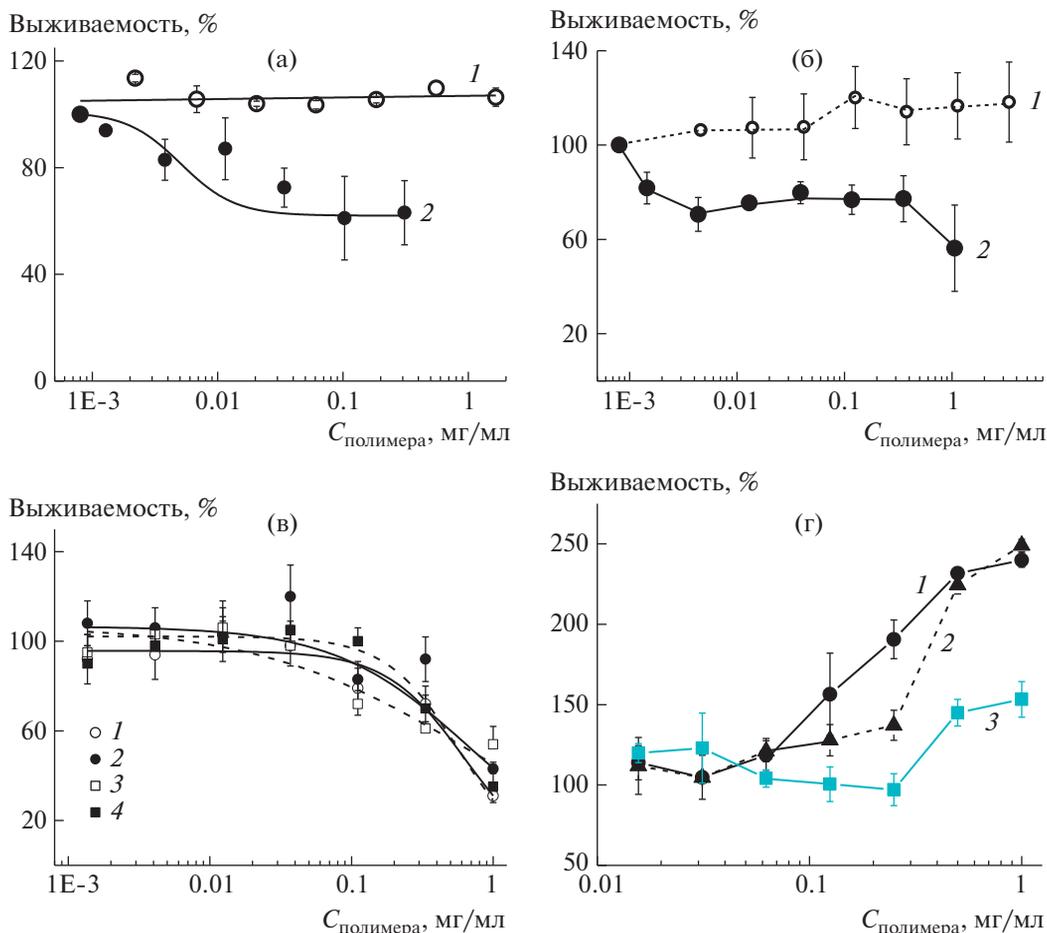


Рис. 5. Влияние привитых сополимеров ПММА–ПЭГМА П-5 (а) и П-6 (б) на количество выживших клеток без лекарства (1) и в присутствии 5 мкг/мл (8.6 мкМ) доксорубина (2). в – Влияние блок-сополимеров ПММА–ПЭГ Б-1 (1) и Б-2 (3) без лекарства и в присутствии 5 мкг/мл (8.6 мкМ) доксорубина (2 и 4 соответственно). г – Выживаемость клеток после инкубации с привитым аллилацетатом кривая (1) и разветвленными сополимерами аллилацетата и ПЭГА Р-1 (2) и Р-2 (3).

ну. Влияние сополимеров на жизнеспособность клеток анализировалось в среде, не содержащей лекарств, путем инкубации клеток с растворами полимеров в различной концентрации. Способность полимеров подавлять устойчивость клеток к лекарствам выяснялась путем инкубации клеток с сополимерами в среде, содержащей доксорубин в нетоксичной концентрации.

Анализ привитых сополимеров ПММА с ПЭГ (см. табл. 2) в среде без доксорубина показал, что они не токсичны для клеток вплоть до 1.5 мг/мл, как при степени конверсии 22% (П-5, рис. 5а), так и при 53% (П-6, рис. 5б). Но их аналоги блок-сополимеры Б-1 и Б-2 проявляли токсичность при концентрации выше 0.1 мг/мл. (рис. 5в).

Известно, что сополимеры на основе ПЭГ обладают уникальным свойством повышать жизнеспособность клеток. Данный факт был многократно доказан на амфифильных блок-сополимерах, содержащих ПЭГ, таких как плуроники и

полимеры на основе силоксана. Причем сополимеры, содержащие вместо ПЭГ разветвленный гидрофильный блок полиглицерина, были совершенно лишены этой способности, несмотря на сходный гидрофобный блок. Этот результат показал, что увеличение жизнеспособности клеток определяется блоком ПЭГ. Он способен к формированию водородных связей с полисахарами, в частности с гиалуроновой кислотой – одним из компонентов гликокаликса, слоя на поверхности клеток [23]. Связь между этим взаимодействием и жизнеспособностью клеток неизвестна. Поэтому получение любой информации о взаимодействии клеток с ПЭГ представляет интерес.

В связи с этим примечателен тот факт, что способность увеличивать количество живых клеток особенно выражена у привитого аллилацетата и слабо разветвленного (Р-1) сополимера аллилацетата с ПЭГ (рис. 5г, кривые 1 и 2). Количество клеток достигало максимума под действием

0.5 мг/мл этих сополимеров. Эффект сильно разветвленного сополимера (Р-2) (рис. 5г, кривая 3) был менее выражен. Таким образом, линейные и слаборазветвленные сополимеры ПЭГ и аллил-ацетата гораздо более эффективны в повышении жизнеспособности клеток, чем сильно сшитый сополимер.

Клетки MCF-7/ADR проявляют устойчивость к действию лекарств, которая обусловлена наличием в их мембране Р-гликопротеина, способного выбрасывать из клеток лекарства различной природы. Из обширной литературы по этому вопросу известно, что некоторые амфифильные блок-сополимеры, имеющие в своем составе блок полипропиленоксида, полидиметилсилоксана или поли-ε-капролактона, способны подавлять активность этого белка, способствуя накоплению лекарства в клетках.

Мы исследовали, могут ли синтезированные нами сополимеры различной молекулярной архитектуры влиять на чувствительность раковых клеток к противоопухолевому антибиотику доксорубину. Оказалось, что привитые сополимеры в концентрации 0.003 (П-6, рис. 5б) или 0.1 мг/мл (П-5, рис. 5а) увеличивали цитотоксичность доксорубина, что приводило к снижению количества клеток (кривые 2). В отличие от них, линейные блок-сополимеры Б-1 и Б-2 не подавляли устойчивость клеток к лекарствам (рис. 5в).

Можно было бы ожидать, что такое различие в поведении привитых и блок-сополимеров связано с наличием у первых отрицательных зарядов. Напомним, привитые полимеры были получены в системе с добавлением серной кислоты, которая может катализировать гидролиз сложноэфирных групп ММА в процессе синтеза. Доксорубин представляет собой катионную молекулу, поэтому он связывается с полианионами [24].

Прямые измерения ζ-потенциала мицелл, образованных полимерами, имеющими привитую архитектуру, частично подтвердили это предположение: ζ-потенциал мицелл был действительно слабо отрицательным, в то время как ζ-потенциал блок-сополимеров практически не отличался от 0. При этом ζ-потенциал мицелл, построенных из привитых полимеров, почти не зависел от конверсии, т.е. от времени контакта с серной кислотой. К тому же значение ζ-потенциала этих мицелл (около –10 мВ) не позволяет утверждать, что однозарядный катион доксорубина может эффективно связываться с такими мицеллами.

Еще одна причина различий между двумя сериями сополимеров состоит в более высокой цитотоксичности сополимеров, полученных полимеризацией с переносом атома. Не исключено, что причина этой токсичности, на фоне которой не удается зарегистрировать подавление устойчивости клеток к лекарству, заложена в присутствии

примесей 4,4'-динонил-2,2'-бипиридила в составе блок-сополимеров. Эти примеси были нами обнаружены в препаратах методом спектроскопии ЯМР ¹H. Вполне возможно, что удаление этих примесей позволит увеличить концентрацию блок-сополимеров, что даст возможность зарегистрировать влияние блок-сополимеров на устойчивость клеток к лекарствам.

Различие между привитыми и блок-сополимерами может быть также обусловлено их молекулярной архитектурой. Привитой сополимер, занимая больше места в пространстве, способен вызывать большее возмущение в мембранах раковых клеток, чем линейный блок-сополимер, и именно поэтому может вызывать подавление активности Р-гликопротеина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что привитые и разветвленные полимеры на основе ПЭГ и ПММА способны подавлять устойчивость раковых клеток к действию лекарств. При этом привитая архитектура способствует увеличению эффективности сополимеров.

Способность амфифильных линейных блок-сополимеров полиэтиленоксида и полипропиленоксида повышать выживаемость клеток также оказалась характерной и для сополимеров полиэтиленоксида с аллилацетатом. Однако в этом случае, повышение разветвленности сополимеров приводит к ослаблению их воздействия на жизнеспособность клеток.

Авторы выражают благодарность М.В. Бермешеву и Е.В. Черниковой за помощь в проведении анализа ГПХ образцов полимеров, а также Е.М. Будыниной за исследование образцов методом спектроскопии ЯМР.

Работа выполнена в рамках госзадания “Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений” (Госбюджет № АААА-А16-116031050014-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Park J.H., Ye M., Park K.* // *Molecules*. 2005. V. 10. P. 146.
2. *Schmolka I.R.* // *J. Am. Oil Soc.* 1977. V. 54. № 3. P. 110.
3. *Liu T., Liu X., Xiong H., Xu C., Yao J., Zhu X., Zhou J., Yao J.* // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. P. 1827.
4. *Pavlov D.N., Dorodnykh T.Y., Zaborova O.V., Melik-Nubarov N.S.* // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 3. P. 295.
5. *Elamanchili P., McEachern C., Burt H.* // *J. Pharm. Sci.* 2009. V. 98. № 3. P. 945.
6. *Demina T.V., Budkina O.A., Badun G.A., Melik-Nubarov N.S., Frey H., Müller S.S., Nieberle J., Grozdova I.D.* // *Biomacromolecules*. 2014. V. 15. P. 2672.

7. Zalipsky C., Gilon A., Zilkha A. // J. Macromol. Sci. A. 1984. V. 21. P. 839.
8. Shipp D.A., Wang J.-L., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 8005.
9. Jankova K., Chen X., Kops J., Batsberg W. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 538.
10. Zhirnov A., Nam E., Badun G., Ezhov A., Melik-Nubarov N., Grozdova I. // Pharm. Res. 2018. V. 35. P. 205.
11. Demina T.V., Budkina O.A., Badun G.A., Melik-Nubarov N.S., Grozdova I.D., Frey H., Müller S.S., Nieberle J. // Biomacromolecules. 2014. V. 15. P. 2672.
12. Lessard B., Maric M. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 21. P. 7870.
13. Nicolas J., Couvreur P., Charleux B. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 11. P. 3758.
14. Zaremski M.Yu., Melik-Nubarov N.S. // Polymer Science C. 2021. V. 63. № 2. P. 126.
15. Zaremski M.Yu., Odintsova V.V. // Polymer Science C. 2021. V. 63. № 1. P. 11.
16. Zaremski M.Yu., Aliev E.E., Garina E.S., Melik-Nubarov N.S. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 627.
17. Ali M.M., StoIver H.D.H. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 5219.
18. Magenau A.J.D., Kwak Y., Schröder K., Matyjaszewski K. // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 4. P. 508.
19. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. P. 6027.
20. Kurmaz S.V., Bubnova M.L., Perepelitsina E.O., Estrina G.A. // Polymer Science A. 2006. V. 48. P. 696.
21. Фадеева Н.В., Корма С.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Торбов В.И., Дремова Н.Н. // Изв. РАН. Сер. Химическая. 2016. № 8. С. 2089.
22. Smeets N.M. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. P. 2528.
23. Le-Deygen I.M., Musatova O.E., Orlov V.N., Melik-Nubarov N.S., Grozdova I.D. // Biomacromolecules. 2021. V. 22. № 2. P. 681.
24. Kitaeva M.V., Melik-Nubarov N.S., Menger F.M., Yaroslavov A.A. // Langmuir. 2004. V. 20. № 16. P. 6575.

УДК 541(135+64+183)

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ С КАТИОНАМИ ХИНОЛИНИЯ И ТРИМЕТИЛАММОНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОМ КАТАЛИЗЕ

© 2022 г. П. А. Фетин^{а,*}, В. И. Фетина^а, М. В. Кадников^а,
А. А. Лезов^а, И. М. Зорин^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет.
Институт химии, Физический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9, Россия
^{*}*e-mail*. p.fetin@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

Получены гомо- и сополимеры поли-11-акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромиды и поли-11-акрилоилоксиундецилхинолиний бромиды. Определены молекулярные характеристики и солюбилизационные свойства этих полиэлектролитов. Исследована их каталитическая активность в модельной реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилбутирата. Введение звеньев с хинолиновым фрагментом приводит к последовательному росту солюбилизационной емкости сополимера в отношении гидрофобного красителя Оранжевый-ОТ. Полученные гребнеобразные полиэлектролиты способны к солюбилизации во всем концентрационном диапазоне; для этих соединений отсутствует критическая концентрация мицеллообразования, характерная для низкомолекулярных ПАВ. В присутствии гребнеобразных полиэлектролитов наблюдается ускорение реакции щелочного гидролиза модельного сложного эфира в 2–3 раза даже при низких концентрациях полиэлектролита. Синтезированные полимерные ПАВ не кристаллизуются при понижении температуры раствора в отличие от их мономеров и других катионных низкомолекулярных ПАВ.

DOI: 10.31857/S2308114722700170

Основой функционирования живых систем является их способность к самоорганизации [1]. Общеизвестно, что движущей силой процессов самоорганизации чаще всего служит амфифильная структура молекул. Самые известные амфифилы – поверхностно-активные вещества. Изучение процессов самоорганизации амфифильных соединений, в частности ПАВ, привело к открытиям в биомиметике, к созданию разнообразных сенсорных устройств, разработке защитных покрытий [2–4]. В настоящей работе явления самоорганизации амфифильных полимерных соединений используются для создания каталитических систем, работающих по механизму локального концентрирования субстрата и реагента. В биологических системах их аналог – действие поверхностно-активных желчных кислот в процессах пищеварительного расщепления жиров. При использовании ионных ПАВ можно ожидать синергизма гидрофобных и ионных взаимодействий субстрата и реагента с мицеллами. В литературе представлено много работ по исследованию низкомолекулярных ПАВ для создания мицеллярных каталитических систем. Модельной каталитической реакцией в большинстве исследований

служит реакция гидролиза сложных эфиров [5–7], а также окислительно-восстановительные реакции [8] с УФ-детектированием скорости химической реакции. Проблеме мицеллярного катализа таких реакций посвящены соответствующие обзоры [9], разработаны теоретические подходы к описанию этого явления [10], изучены, в частности, практические аспекты реакций гидролиза эфиров фосфорной кислоты [5].

Исследованию полимерных ПАВ для создания мицеллярных катализаторов уделено недостаточное внимание. В данной работе в качестве полимерных ПАВ используются гребнеобразные полиэлектролиты (полимилла), полученные полимеризацией поверхностно-активных мономеров. Сочетание гидрофобного и электростатического взаимодействия с ковалентными связями мономерных звеньев в макромолекуле – необходимый фактор для формирования новых самоорганизованных структур с отличными от низкомолекулярных ПАВ свойствами.

Цель настоящей работы – синтез и изучение мицеллярно-каталитических систем, сформированных из гребнеобразных полиэлектролитов с

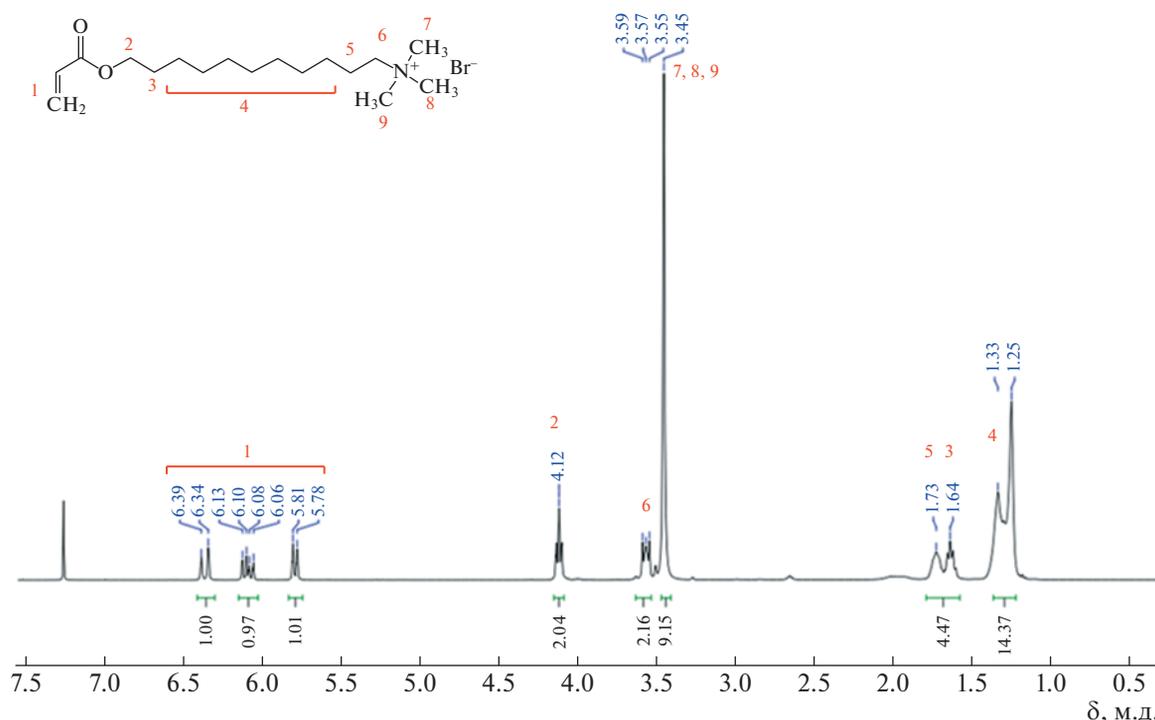


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр АУТА в CDCl_3 . Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

катионными звеньями триметиламмония и хинолиния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид, 99% (V-50, "Aldrich"), 11-бромундеканол, 99% ("Aldrich") использовали без дополнительной очистки. Акрилоилхлорид перегоняли над CuCl , метилхлорид, ацетонитрил, гексан, ацетон, метанол ("Вектон") очищали по стандартным методикам. Хинолин перегоняли над CaCl_2 , перед перегонкой выдерживали 24 ч над KOH . Раствор ($\omega = 16\%$) триметиламина в ацетонитриле получали из 25%-ного водного раствора триэтиламина ("Вектон") методом барботирования.

Синтез мономеров

Бромиды 11-акрилоилоксиундецилтриметиламмония (АУТА) и 11-акрилоилоксиундецилхинолиния (АУХИ) получали по двустадийной методике. На первой стадии проводили реакцию этерификации 11-бромундеканола акрилоилхлоридом при 25°C в течение 4 суток в хлористом метиле в двукратном избытке акрилоилхлорида, NaHCO_3 , Na_2SO_4 по отношению к 11-бромундеканолу. Реакционную смесь декантировали, упа-

ривали досуха, растворяли в гексане, промывали органическую фазу 5%-ным водным раствором соды. Сушили над безводным Na_2SO_4 . Выход целевого продукта 11-бромундецилакрилата составил 95% (прозрачное масло). На второй стадии к раствору 11-бромундецилакрилата (1 экв.) в ацетонитриле добавляли при охлаждении по каплям пригитовленный раствор триметиламина (1.3 экв.). Реакционную смесь оставляли на 1 сутки. Белые кристаллы АУТА многократно промывали гексаном. Целевое вещество очищали перекристаллизацией из ацетона с добавками метанола. Выход продукта 85%. Структуру вещества подтверждали методом ЯМР ^1H (рис. 1). В случае синтеза АУХИ к раствору 11-бромундецилакрилата (1 экв.) добавляли хинолин. Смесь помещали в запаянную ампулу и термостатировали при 80°C в течение 72 ч. После удаления растворителя и растирания продукта с гексаном получали целевое вещество в виде красного порошка, который очищали перекристаллизацией из ацетона с добавкой метанола. Выход 70%. Структуру вещества подтверждали методом ЯМР ^1H (рис. 2).

Полимеризация

Полимеризацию АУТА и АУХИ проводили в воде при концентрации мономеров 0.27 моль/л с инициатором V-50 (1 г/дл), при 60°C в течение 1 и 24 ч соответственно. Смесь перед синтезом барботировали аргоном. Полимер очищали диали-

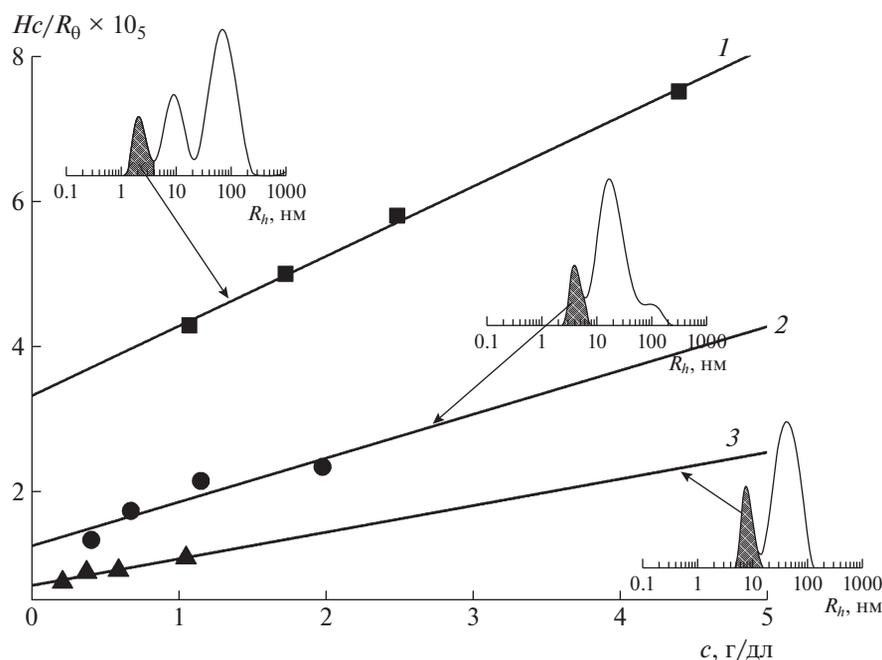


Рис. 3. Построения Дебая для гребнеобразных полимеров: 1 – ПАУХИ, 2 – сополимер 1, 3 – сополимер 2. На вставках приведено распределение интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам соответствующих образцов (показано стрелками).

сам, однако согласно сделанным оценкам доли компонент в растворе, быстрая мода рассеяния соответствовала более чем 90% от всей массы растворенного вещества.

Молекулярную массу исследованных полимеров определяли методом статического рассеяния света согласно соотношению (рис. 3, табл. 1):

$$Hc/R_0|_{\theta \rightarrow 0} = 1/M_w + 2A_2c \quad (4)$$

Здесь $H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} (dn/dc)^2$, R_0 – отношение Рэля, A_2 – второй вириальный коэффициент, c – кон-

центрация раствора, dn/dc – инкремент показателя преломления, N_A – число Авогадро [14]. Величины инкремента показателя преломления определяли на рефрактометре “Mettler Toledo RM40”. Интенсивность рассеянного света нормировали на вклад соответствующей моды рассеяния, определенный методом динамического рассеяния.

Для изучения солюбилизационной емкости использовали растворы полимера с разной концентрацией полиэлектролита. Для расчетов использовали концентрацию мономерных звеньев, выраженную в моль/л. При исследовании сопо-

Таблица 1. Молекулярные характеристики исследованных полимеров в водном растворе NaCl ($c = 0.05$ моль/л)

Образец	$n(\text{АУХИ})/n(\text{АУТА})$	dn/dc , см ³ /г	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$	$A_0 \times 10^{10}$ эрг/К моль ^{1/3}
ПАУТА [18]	–	0.14	1.4	2.1	210	7	4.2
ПАУХИ	–	0.18	0.1	5.4	31	5	3.2
Сополимер 1	1 : 1.05 (УФ) 1 : 1 (ЯМР ¹ H)	0.16	0.5	2.4	81	3	3.0
Сополимер 2	1 : 10.4 (УФ) 1 : 14 (ЯМР H)	0.21	0.2	5.8	143	2	3.2

Примечание. dn/dc – инкремент показателя преломления, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, D – коэффициент диффузии макромолекулы, A_2 – второй вириальный коэффициент, A_0 – гидродинамический инвариант (определяли, используя соотношение $A_0 = \sqrt[3]{M_w [\eta] \frac{n_0 D}{T}}$).

лимеров АУХИ – АУТА для определения концентрации брали среднюю по мольной доле молекулярную массу мономерного звена $M_{зв}$. Для сополимера 1 она составила 399.39, для сополимера 2 – 368.92. В каждый образец помещали по 5 мг модельного красителя Оранже-ОТ и растворы выдерживали 14 суток при 25°C. Перед записью УФ-спектров раствор фильтровали через ватно-марлевый фильтр. Величину S рассчитывали по формуле

$$S = \frac{B}{\epsilon_{ext} L}, \quad (5)$$

где S – солубилизационная емкость, B – угол наклона концентрационной зависимости оптической плотности, ϵ_{ext} – коэффициент экстинкции Оранже-ОТ на длине волны 495 нм (18720 л/моль см [15]), L – толщина кюветы 1 см.

Для изучения каталитической активности использовали модельную реакцию гидролиза n -нитрофенилбутирата ($c = 1 \times 10^{-4}$) в щелочной среде ($c_{NaOH} = 1 \times 10^{-3}$). За кинетикой гидролиза следили по росту оптической плотности на длине волны 400 нм (соответствует максимуму поглощения пара-нитрофенолят аниона). Эффективную константу скорости гидролиза $k_{эф}$ рассчитывали, применяя кинетическое уравнение реакции псевдопервого порядка

$$\ln(A_k - A) = -k_{эф} \times t + \text{const}, \quad (6)$$

в котором A_k – поглощение раствора по окончании реакции (выход на плато), A – поглощение в момент времени t .

Концентрационную зависимость эффективной константы скорости гидролиза анализировали согласно модели Березина [10], используя программу Origin:

$$k_{экср} = \frac{k_m K_s K_{OH} (C_{ПАВ} - \text{ККМ}) + k_w}{(1 + K_s C_{ПАВ}) [1 + K_{OH} (C_{ПАВ} - \text{ККМ})]}, \quad (7)$$

где $k_{экср}$ – экспериментально определенная константа скорости, k_m – константа гидролиза субстрата, солубилизованного в мицелле, V – мольный объем ПАВ; K_s – константа солубилизации, K_{OH} – константа связывания мицеллы с реагентом, $C_{ПАВ}$ – мольная концентрация ПАВ (в случае гребнеобразных полиэлектролитов мольная концентрация мономерных звеньев), ККМ – критическая концентрация мицеллообразования (в случае гребнеобразных ПАВ она равна нулю), k_w – скорость реакции гидролиза субстрата в воде ($k_w = 0.014 \text{ с}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ УФ-спектров полученных образцов

Наличие хромофорной группы в мономере АУХИ позволяет использовать метод УФ-спектроскопии для исследования особенностей самоорганизации мономеров и полимеров в водном растворе. Водный раствор АУХИ в коротковолновой области имеет полосы поглощения $\lambda = 236 \text{ нм}$ ($\epsilon_{ext} = 34080 \pm 170 \text{ л/моль см}$) и $\lambda = 316 \text{ нм}$ ($\epsilon_{ext} = 7460 \pm 30 \text{ л/моль см}$) (рис. 4а). Выше критической концентрации мицеллообразования для АУХИ (ККМ 0.027 моль/л (кондуктометрия), 0.016 моль/л (солубилизация красителя)) наблюдается широкая полоса поглощения при длине волны $\lambda = 457 \text{ нм}$ ($\epsilon_{ext} = 14.2 \pm 0.1 \text{ л/моль см}$), что обуславливает окраску его водного раствора при формировании мицелл (рис. 4б). После полимеризации водные растворы гребнеобразного полиэлектролита ПАУХИ сохраняют поглощение в коротковолновом диапазоне длины волн при незначительном уменьшении коэффициента экстинкции $\lambda = 236 \text{ нм}$ ($\epsilon_{ext} = 31300 \pm 290 \text{ л/моль см}$) и $\lambda = 316 \text{ нм}$ ($\epsilon_{ext} = 7244 \pm 52 \text{ л/моль см}$), в то время как максимум поглощения в видимом диапазоне смещается в коротковолновую область $\lambda = 416 \text{ нм}$, коэффициент экстинкции при этом увеличивается в 5 раз ($\epsilon_{ext} = 72.0 \pm 0.7 \text{ л/моль см}$). Подобный гипсохромный сдвиг может быть связан с коллективным характером полосы поглощения при $\lambda = 416 \text{ нм}$, вызванной образованием димеров и N-меров, сформированных катионами хинолиния в боковых звеньях гребнеобразного полиэлектролита за счет π - π -взаимодействий. С течением времени для растворов ПАУХИ наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения с $\lambda = 416 \text{ нм}$ к $\lambda = 510 \text{ нм}$. Визуально раствор при этом с темно-красного цвета становится малиновым (рис. 5а). Никаких изменений в положении химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C гребнеобразного полиэлектролита при этом процессе обнаружено не было, что свидетельствует об отсутствии изменения химической структуры мономерного звена. Можно предположить, что смещение максимума полосы поглощения на 94 нм связано с медленной перестройкой самоорганизованной структуры гребнеобразного полиэлектролита ПАУХИ в растворе, вызванной набуханием. Разбавление хинолиновых мономерных звеньев триметиламмонийными в сополимерах ПАУХИ–ПАУТА сводит к минимуму дрейф полосы поглощения. Через 24 ч после приготовления раствора сополимер, содержащий минимальное количество катионов хинолиния, имеет максимум поглощения $\lambda = 510 \text{ нм}$ (рис. 5б). Смещение максимумов поглощения в коротковолновой области 236 нм, 316 нм для гомополимера ПАУХИ и сополимеров с течением времени не было обнаружено. По поглощению сополимеров на длине

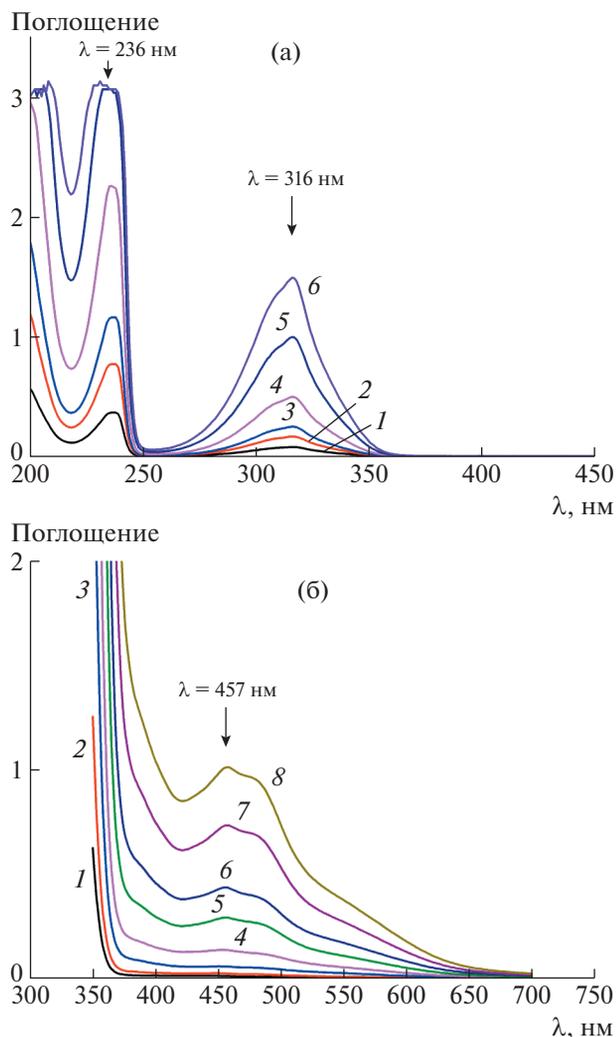


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов АУХИ в коротковолновом диапазоне длин волн (а) и длинноволновом диапазоне (б) при различной концентрации АУХИ. $T = 25^\circ\text{C}$. а: $c_{\text{АУХИ}} = 1.1 \times 10^{-5}$ (1), 2.2×10^{-5} (2), 3.3×10^{-5} (3), 6.7×10^{-5} (4), 1.3×10^{-4} (5) и 2.0×10^{-4} моль/л (6); б: $c_{\text{АУХИ}} = 0.0001$ (1), 0.002 (2), 0.005 (3), 0.01 (4), 0.02 (5), 0.03 (6), 0.05 (7) и 0.07 моль/л (8).

волны 316 нм устанавливали состав сополимера (табл. 1). Полученное значение мольной доли звеньев АУХИ в УФ-эксперименте совпала с найденной из анализа спектров ЯМР ^1H и соответствует мольной доли мономеров при синтезе. Таким образом, можно сделать вывод, что мономеры АУХИ и АУТА обладают близкими к единице константами сополимеризации (r_1 и r_2) и образуют случайный сополимер [16]. Пример спектра ЯМР сополимера 1 приведен на рис. 6.

Обсуждение условий синтеза и молекулярно-массовых характеристик образцов

Присутствие сомономера АУХИ при полимеризации АУТА приводит к резкому уменьшению

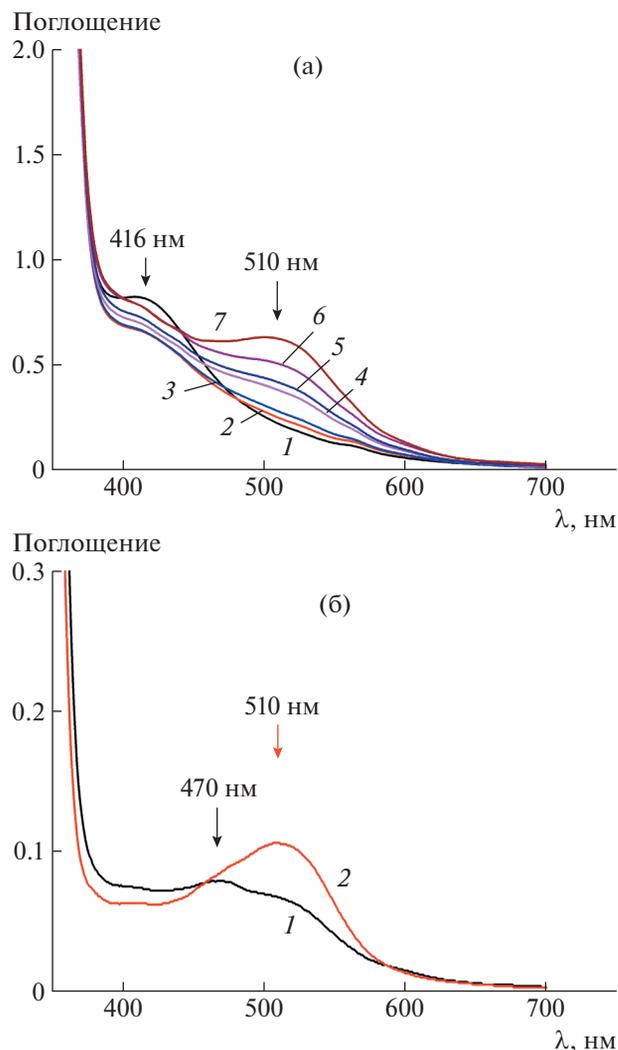


Рис. 5. а – Спектры поглощения водного раствора ПАУХИ ($c = 0.03$ моль/л, 25°C) через 0 (1), 1 (2), 2 (3), 7 (4), 9 (5), 14 (6) и 20 суток (7) после приготовления раствора полиэлектролита; б – спектры поглощения водных растворов сополимеров 1 и 2 ($c = 0.01$ моль/л, рассчитано из усредненной молекулярной массы мономерного звена, 25°C) через 24 ч после приготовления раствора.

конверсии связей $\text{C}=\text{C}$ в ходе синтеза в течение 1.5 ч как в случае образования сополимера (85% и 14% для сополимеров 2 и 1 соответственно), так и при гомополимеризации (15%). Для гомополимеризации АУТА характерна конверсия 98% за первые 10 мин синтеза, что свойственно для мицеллярной полимеризации [17]. Этот эффект может быть связан с возможностью дополнительной ассоциации катионов хинолиния в мицеллах мономера (например, за счет π - π -взаимодействия), что затрудняет обмен мономеров между мицеллами при полимеризации.

На уменьшение скорости полимеризации реакционной смеси, содержащей сомономер АУХИ,

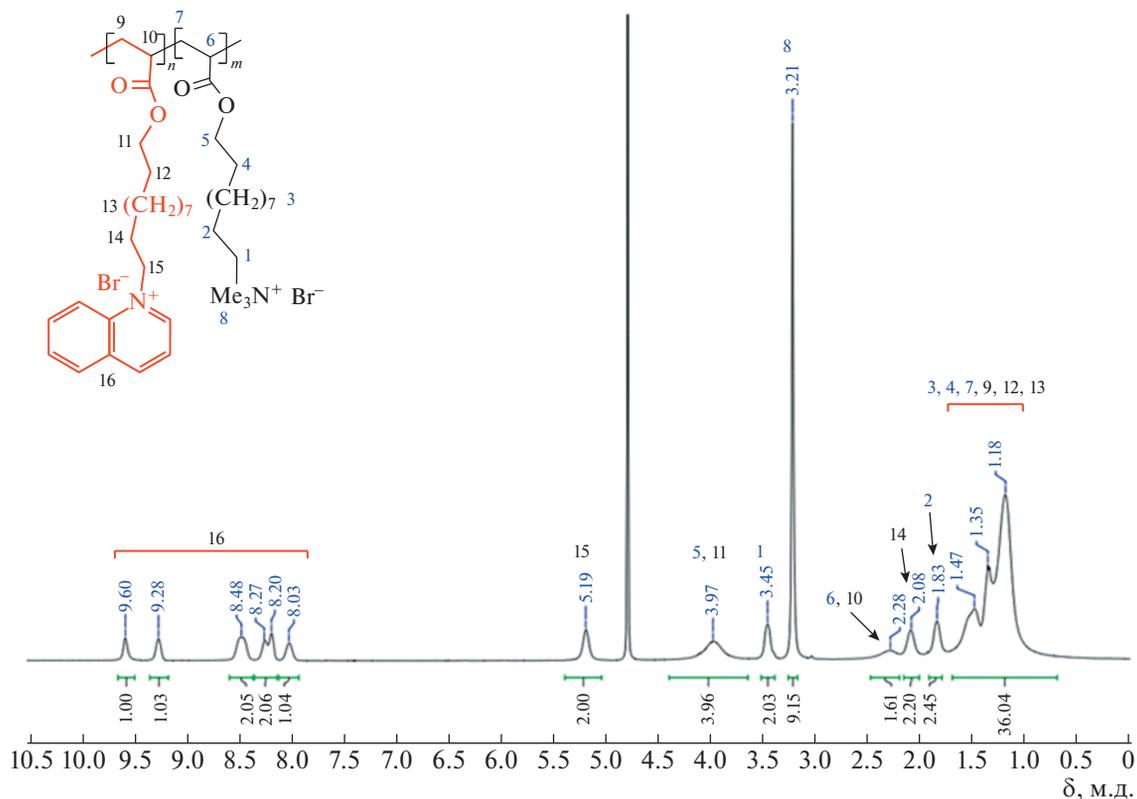


Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H сополимера 1 в D_2O .

также указывает медленный спад удельной электропроводности σ , фиксируемый при синтезе (рис. 7). Зависимость σ от времени полимеризации для мономера АУТА имеет характерный для мицеллярной полимеризации вид в отличие от смесей, содержащих дополнительно АУХИ: начальный рост σ (первые 1–2 минуты) связан с разогревом реакционной смеси до температуры синтеза (60°C), который сопровождается дальнейшим резким уменьшением σ с выходом на плато. Уменьшение удельной электропроводности при полимеризации, во-первых, связано с изменением количества ионизированных частиц в растворе, так как бромид-ионы конденсируются на растущей полимерной цепи. Во-вторых, с повышением в растворе концентрации макромолекул уменьшается подвижность носителей заряда за счет значительной вязкости среды. При последовательном увеличении доли хинолиновых звеньев в мономерной смеси спад электропроводности в ходе полимеризации становится более плавным (рис. 7).

Молекулярные характеристики исследованных полимеров определяли методами динамического, статического рассеяния света и вискозиметрии. Было установлено, что для всех исследованных систем наблюдается линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации, что свидетельствует, по крайней мере, о частичном подавлении

полиэлектролитного эффекта. Зависимости коэффициента поступательной диффузии также имели линейный характер. Основные результаты этих исследований представлены в табл. 1. Полученные значения характерны для гибких и уме-

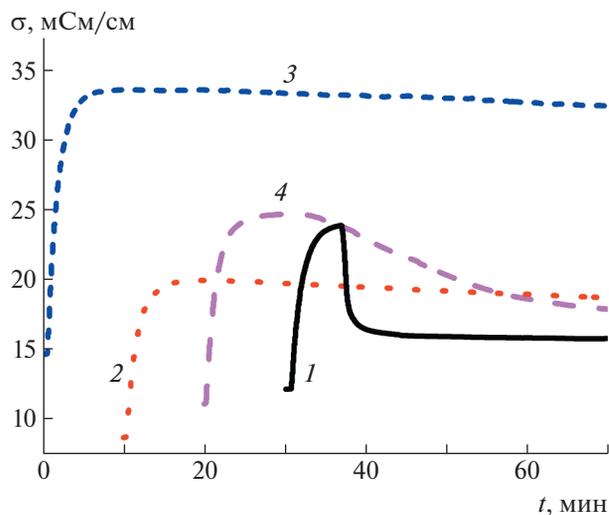


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности раствора при полимеризации σ от времени синтеза. 1 – полимеризация АУТА, 2 – полимеризация АУХИ, 3 – полимеризация сополимера 1, 4 – полимеризация сополимера 2. Для наглядности данные приведены со смещением на 10 мин вдоль оси времени.

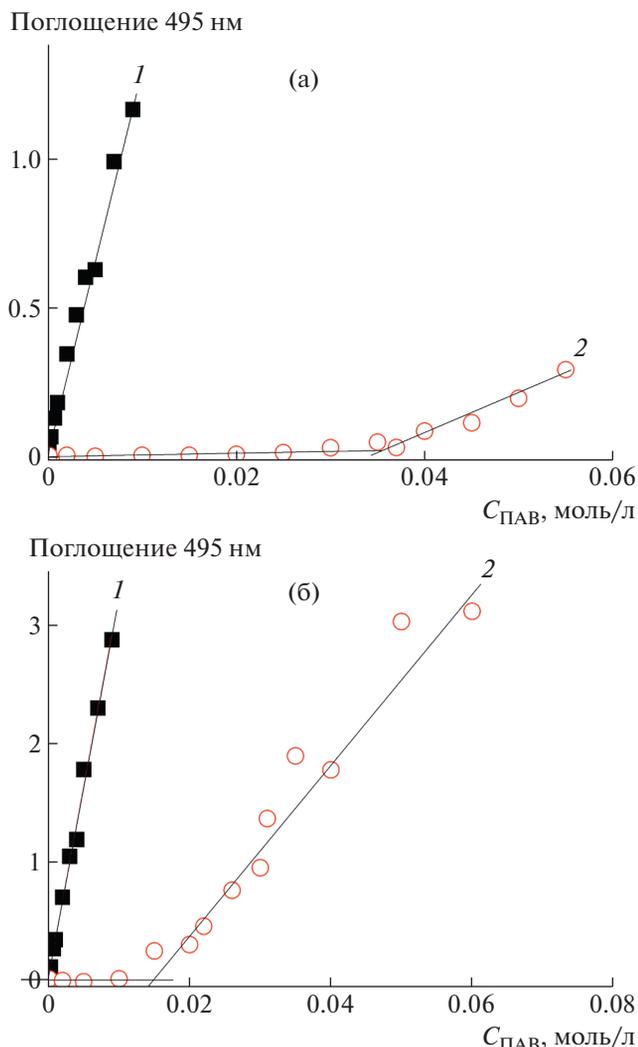


Рис. 8. Зависимость поглощения насыщенного раствора Оранж-ОТ ($\lambda = 495$ нм) от концентрации ПАВ. Черные квадраты (0.05 М водный NaCl, 25°C), пустые красные круги (вода, 25°C): а – гребнеобразный полиэлектролит ПАУТА (1) и его мономер (2), б – гребнеобразный полиэлектролит ПАУХИ (1) и его мономер (2).

ренно жестких полимеров. Подобные значения гидродинамических инвариантов получали для гребнеобразных полимеров близкой структуры [18–20].

Достаточно большие значения вторых вириальных коэффициентов, полученные для исследованных систем, свидетельствуют о том, что раствор, содержащий 0.05 М NaCl, является хорошим растворителем для данных систем.

Изучение мицеллярно-каталитических свойств полученных гребнеобразных полимеров

Полученные в работе гребнеобразные полиэлектролиты способны сольбилизовать малополярные вещества во всем диапазоне концентраций, включая крайне низкие концентрации. Для этих соединений отсутствует критическая концентрация мицеллообразования, характерная для низкомолекулярных ПАВ (рис. 8). В отличие от мицелл, образуемых низкомолекулярными ПАВ, мицеллы гребнеобразных полиэлектролитов стабилизированы ковалентными связями, соединяющими мономерные звенья в полимерную цепь. Фактически одна молекула полиэлектролита даже при бесконечном разбавлении должна быть способна к сольбилизации. Значение сольбилизационной емкости, определенной относительно красителя Оранж-ОТ, значительно выше, чем аналогичная величина, детектируемая для соответствующих мономеров (табл. 2, $S_{\text{АУТА}} = (0.7 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ и $S_{\text{АУХИ}} = (3.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$). Возрастание мольной доли хинолиновых звеньев в сополимерах ПАУХИ–ПАУТА приводит к увеличению сольбилизационной емкости. Можно предположить, что катионы хинолиния способны к дополнительным взаимодействиям с молекулами Оранж-ОТ за счет наличия ароматических фрагментов как в красителе, так и в боковых группах гребнеобразного полиэлектролита. Сольбилизация катионными мицеллами красителей, содержащих ароматические звенья, реализуется преимущественно во внешнем слое мицеллы [10, 21].

Учитывая способность к сольбилизации гребнеобразными полиэлектролитами при крайне низких концентрациях, эти соединения могут стать перспективными катализаторами мицеллярно-каталитических реакций. В настоящей работе их каталитическую активность исследовали на модельной реакции гидролиза *n*-нитрофенилбутирата в щелочной среде.

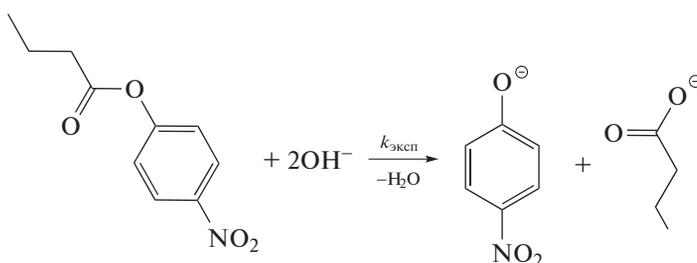


Таблица 2. Мицеллярно-каталитические свойства гребнеобразных полиэлектролитов

Образец	Гидролиз модельного субстрата				Солюбилизация Оранж-ОТ
	k_m/V	K_s	K_{OH}	$K_{эксп}/k_w$	$S \times 10^3$ (Orange-OT)
ПАУТА	0.0012	150 ± 14	540 ± 90	5.9	9.1 ± 0.2
ПАУХИ	0.0012	87 ± 19	318 ± 137	3.9	17.2 ± 0.4
Сополимер 1	0.0014	118 ± 15	367 ± 75	5.1	13.0 ± 0.5
Сополимер 2	0.0017	164 ± 28	483 ± 126	8.0	9.5 ± 0.1

Примечание. k_m – константа скорости гидролиза, солюбилизированного в мицелле субстрата, V – мольный объем ПАВ; K_s – константа солюбилизации, K_{OH} – константа связывания мицеллы с реагентом. $K_{эксп}$ – определенная константа скорости гидролиза. $K_{эксп}/k_w$ – ускоряющий эффект, S – солюбилизационная емкость относительно Оранж-ОТ.

Ускорение химической реакции в таком случае в основном связано с локальным увеличением концентрации субстрата и реагента в мицеллярной фазе по механизму солюбилизации и ионного притяжения. Анализируя экспериментальные данные согласно кинетической модели химической реакции псевдопервого порядка, были получены зависимости экспериментальных констант гидролиза $k_{эксп}$ от концентрации гребнеобразного полиэлектролита (рис. 9). Эти зависимости характеризуются экстремумом, соответствующим максимальной каталитической эффективности. Уменьшение величины эффективной константы скорости гидролиза при высоких концентрациях ПАВ связано с разбавлением субстрата и реагента в

мицеллярной псевдофазе и может быть нивелировано повышением концентраций последних. Обработка полученных зависимостей ($k_{эксп}$ vs t) согласно мицеллярно-каталитической модели Березина (уравнение (2)), позволила оценить константы солюбилизации K_s и константы связывания аниона OH^- с полимерной цепью K_{OH} (табл. 2). Введение звеньев с хинолиновым фрагментом приводит к закономерному снижению констант связывания с анионом OH^- , что отражается в уменьшении каталитического эффекта. Константы солюбилизации также изменяются, для сополимера 2 наблюдаются максимальные значения константы солюбилизации. В совокупности с сохранением высоких значений констант связывания OH^- этот образец проявляет максимальный из исследованных гребнеобразных полиэлектролитов каталитический эффект. Для сополимера 2 установлено ускорение реакции ($k_{эксп}/k_w$) в 8 раз по сравнению с гидролизом в отсутствие ПАВ (k_w).

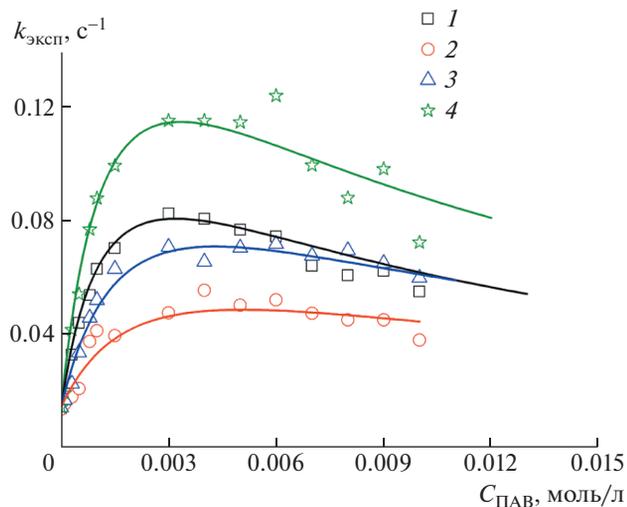


Рис. 9. Зависимость экспериментальной константы гидролиза $k_{эксп}$ для модельной реакции (концентрация *n*-нитрофенилбутирата 1×10^{-4} моль/л, $c_{NaOH} = 1 \times 10^{-1}$ моль/л, 25°C) от концентрации гребнеобразного полиэлектролита; кривые – аппроксимация этой зависимости согласно теоретической модели (уравнение (7)): 1 – ПАУТА, 2 – ПАУХИ, 3 – сополимер 1, 4 – сополимер 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были получены новые гребнеобразные полиэлектролиты 11-акрилоилоксиундецилхинолиния бромида и 11-акрилоилоксиундецилтриметиламмония бромида, а также их сополимеры с мольным соотношением звеньев 1 : 1 и 1 : 10 соответственно. Было установлено, что эти полиэлектролиты способны к солюбилизации во всем концентрационном диапазоне, включая крайне низкие концентрации. Анализ солюбилизационной емкости выявил, что введение катионов хинолиния в сополимер увеличивает солюбилизационную емкость. Максимальное значение солюбилизационной емкости характерно для гомополимера, содержащего только хинолиновые звенья в повторающемся звене. Полученные гребнеобразные полиэлектролиты ускоряют реакцию щелочного гидролиза модельного субстрата *n*-нитрофенилбутирата в

воде. Гребнеобразные полиэлектролиты могут быть рекомендованы для разработки новых каталитических систем, функционирующих по механизму локального концентрирования субстрата и реагента.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Санкт-Петербургского государственного университета: магнитно-резонансные методы исследования и криогенный отдел.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-10132).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* // Eur. Rev. 2009. V. 17. № 2. P. 263.
2. *Chakraborty S., Varghese S., Ghosh S.* // Eur. J., Chem. 2019. V. 25. № 72. P. 16725.
3. *Kashapov R.R., Bekmukhametova A.M., Petrov K.A., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Ya.* // Sensors Actuators B. 2018. V. 273. June. P. 592.
4. *Kushnazarova R.A., Mirgorodskaya A.B., Kuznetsov D.M., Tyryshkina A.A., Voloshina A.D., Gumerova S.K., Lenina O.A., Nikitin E.N., Zakharova L.Ya.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 336. P. 116318.
5. *Gaynanova G.A., Vagapova G.I., Valeeva F.G., Vasilieva E.A., Galkina I.V., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G.* // Colloids Surf. A. 2016. V. 489. P. 95.
6. *Rahman F., Rafiquee M.Z.A.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 291.
7. *Al-Shamary M.N., Al-Lohedan H.A., Rafiquee M.Z.A., El-Ablack F., Issa Z.A.* // J. Saudi Chem. Soc. King Saud Univ. 2017. V. 21. P. S193.
8. *Patel B.K., Mandal H.K., Rudra S. Mahapatra A.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 250. P. 103.
9. *Fendler E.J., Fendler J.H.* // Adv. Phys. Org. Chem. 1970. V. 8. P. 271.
10. *Berezin I.V., Martinek K., Yatsimirskii A.K.* // Russ. Chem. Rev. Turpion-Moscow Limited. 1973. V. 42. № 10. P. 787.
11. *Cummins H.Z.* // Photon-correlation and Light-beating Spectroscopy. Plenum Pre. 1974. V. 57. P. 1.
12. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
13. *Litmanovich E.A., Ivleva E.M.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 6. P. 671.
14. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука. 1964.
15. *Schott H.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 11. P. 3611.
16. *Odian G.* Principles of Polymerization. New York: Wiley, 2004.
17. *Pashirova T.N., Fetin P.A., Kadnikov M.V., Valeeva F.G., Buriilova E.A., Bilibin A.Yu., Zorin I.M.* // Chempluschem. 2020. V. 85. P. 1939.
18. *Lezov A.A., Fetin P.A., Gubarev A.S., Lezova A.A., Vezo O.S., Senchukova A.S., Mikhailova M.E., Mikusheva N.G., Zorin I.M., Tsvetkov N.V.* // J. Polym. Res. 2020. V. 27. № 12. P. 1.
19. *Tsvetkov N.V., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Zorin I.M., Bilibin A.Yu.* // Polym. (United Kingdom). 2014. V. 55. № 7. P. 1716.
20. *Tsvetkov N.V., Mikusheva N.G., Lezov A.A., Gubarev A.S., Mikhailova M.E., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Lebedeva E.V., Zorin I.M., Shcherbinina T.M., Bilibin A.Yu.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 75. P. 251.
21. *Rosen M.J.* Surfactants and Interfacial Phenomena. New Jersey: Wiley, 2004.

УДК 541.64:532.5

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПРИ ВЫСОКИХ ЗНАЧЕНИЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ПОЛИ-2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИ-2-ЭТИЛ-5,6-ДИГИДРООКСАЗИНА

© 2022 г. А. В. Смирнова^{a,*}, А. В. Теньковцев^a, А. П. Филиппов^a^a Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: av.smirnova536@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы линейного поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина и звездообразного восьмилучевого поли-2-изопропил-2-оксазолина. Проанализировано влияние длительности отжига при значениях температуры выше температуры фазового разделения на поведение растворов. Показано, что в изученном интервале времени отжига характеристики растворов линейного полимера не меняются. Температура помутнения растворов звездообразного полимера также не зависит от длительности отжига. Вместе с тем, на микрокопическом уровне наблюдаются существенные изменения, происходит необратимая агрегация за счет взаимодействия гидрофобных фрагментов поли-2-изопропил-2-оксазолиновых лучей, образующихся при отжиге при высокой температуре.

DOI: 10.31857/S2308114722700078

ВВЕДЕНИЕ

Ключевая особенность “умных” (стимул-чувствительных) полимеров – нелинейный отклик на внешний сигнал [1, 2], что определяет широкий спектр областей их практического использования. Они нашли применение в энергетике, военной технике, нефтедобыче, атомной промышленности и т.д. Особое место среди термочувствительных полимеров занимают так называемые псевдо-полипептоиды – поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗЛ) и поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазины (ПАОЗН), которые, благодаря биосовместимости и стабильности в биологических средах, имеют хорошие перспективы показать себя в медицине, например для создания систем доставки биологически активных веществ к пораженным органам и тканям. К настоящему времени получено и исследовано большое число полимеров этого типа [3–14]. В частности, дополнительная метиленовая группа в основной цепи делает ПАОЗН более гидрофобным по сравнению с ПАОЗЛ с тем же боковым алкильным радикалом, что приводит к понижению температуры помутнения водных растворов [15]. Отметим, что для ПАОЗН обнаружено увеличение связывания нерастворимых в воде лекарственных веществ по сравнению с ПАОЗЛ [9, 12, 16].

Звездообразные полимеры имеют очень хорошие перспективы использования, например, для доставки лекарственных препаратов, для выборочной адгезии раковых клеток, в тканевой инженерии и клеточном захвате [17–21]. Данное обстоятельство активизировало исследование в области синтеза и установления свойств стимул-чувствительных полимеров сложной архитектуры [22, 23], в частности звездообразных псевдо-полипептоидов [24–30]. Для последних установлено влияние длины и числа лучей, строения и размера центра ветвления на характер процессов самоорганизации и агрегации в водных растворах.

В 2007 году Н. Schlaad с коллегами [31, 32] обнаружили необратимую кристаллизацию поли-2-изопропил-2-оксазолина (ПИПОЗЛ) при длительном отжиге при значениях температуры выше температуры помутнения T_{cp} . После длительного воздействия температуры выше нижней критической температуры растворения (например, в течение 24 ч при $T = 65^\circ\text{C}$) раствор не возвращался в исходное состояние, и в нем наблюдался осадок после охлаждения. Более подробно механизм кристаллизации ПИПОЗЛ проанализирован в работах групп F. Winnik, T. Li и S. Sun [33–35]. В частности, показано, что при нагревании раствора от 20°C до T_{cp} происходит постепен-

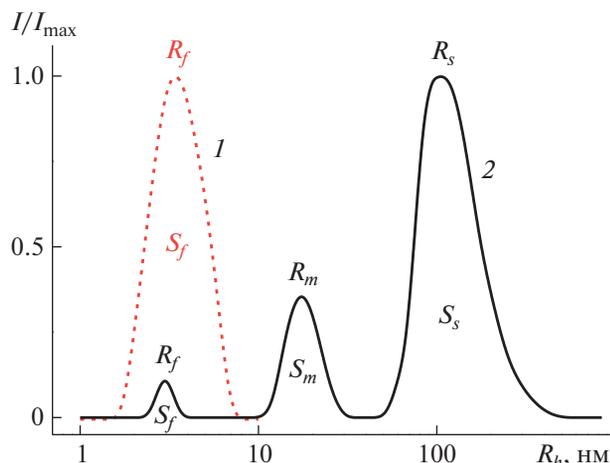


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического радиуса R_h рассеивающих объектов для исходного водного раствора линейного ПЭОЗН (1) и К8А-ПИПОЗЛ (2) при 21°C. I_{max} — максимальное значение интенсивности рассеянного света при данной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исходных растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ

В исходном растворе звездообразного К8А-ПИПОЗЛ при 21°C методом динамического рассеяния света зафиксировано три типа частиц (рис. 1). Гидродинамический радиус меньших из них (быстрая мода) $R_f = 2.7$ нм близок к гидродинамическому радиусу R_{h-D} макромолекул К8А-ПИПОЗЛ в хлороформе, в котором ассоциативные явления отсутствуют. Можно предположить, что данные частицы — это изолированные макромолекулы полимера. Их можно рассматривать как унимолекулярные мицеллы, в которых гидрофобное каликс[*n*]ареновое ядро окружено гидрофильными поли-2-изопропил-2-оксазолиновыми лучами. За среднюю и медленную моды ответственны агрегаты с гидродинамическими радиусами $R_m = 17$ нм и $R_s = 107$ нм. Причина образования надмолекулярных структур — взаимодействия гидрофобных каликс[*n*]ареновых ядер. Вероятно, в данных взаимодействиях участвуют макромолекулы, число лучей в которых отличается от заданного и(или) их длина заметно меньше средней длины по ансамблю макромолекул. Однако число таких “дефектных” макромолекул должно быть невелико вследствие низкой полидисперсности образцов. Отметим, что для термочувствительных звездообразных полимеров существование в растворе более чем двух типов частиц уже наблюдалось ранее [39–43]. В цитируемых работах частицы со средним гидродинамическим радиусом называют мицеллопо-

добными агрегатами, а частицы с большим радиусом — большими “рыхлыми” агрегатами.

Относительную долю каждого типа частиц, присутствующих в растворах К8А-ПИПОЗЛ, можно оценить по их вкладам в суммарное светорассеяние S_i . В соответствии с общими представлениями вклад i -го набора частиц $I_i = S_i I$ в интегральную интенсивность светорассеяния I описывается соотношением

$$I_i \sim c_i R_i^x, \quad (1)$$

где c_i и R_i — массовая концентрация и радиус i -х частиц соответственно [44–46]. Показатель степени x зависит прежде всего от формы частиц, например для палочкообразных частиц $x = 1$, для клубкообразной конформации $x = 2$, а для твердых сфер $x = 3$. В случае звездообразного ПИПОЗЛ для расчетов можно воспользоваться моделью жесткой сферы для макромолекул и мицеллоподобных структур и моделью рыхлого клубка для больших агрегатов. Действительно, макромолекулы звездообразных коротколучевых ПАОЗЛ имеют в селективных растворителях форму, близкую к сферической [24, 29, 47], а результаты изучения мицеллоподобных агрегатов позволяют заключить, что они являются сферическими частицами [41, 42, 47]. Подобный подход неоднократно применялся при анализе поведения звездообразных ПАОЗЛ [25, 26, 29].

При температуре 21°C наибольший вклад в суммарное светорассеяние растворов К8А-ПИПОЗЛ вносят частицы, ответственные за медленную моду ($S_s = 85\%$), а наименьший — унимолекулярные мицеллы ($S_f = 2\%$). Следовательно, $S_s > S_m > S_f$ (S_m — вклад в светорассеяние частиц среднего размера). Проведенная с использованием указанных величин S_i и R_h оценка показывает, что в растворах исследованного звездообразного полимера преобладают макромолекулы. Их относительная доля составляет 91%, а относительные значения концентрации мицеллоподобных агрегатов и больших “рыхлых” агрегатов составляют 2.4 и 6.6% соответственно.

В исходном растворе линейного ПЭОЗН зафиксирован один тип частиц с гидродинамическим радиусом $R_f = 3.0$ (рис. 1), который близок к радиусу R_{h-D} макромолекул в органическом растворителе. Данные результаты позволяют предположить, что частицами, существующими в водных растворах линейного ПЭОЗН при низких значениях температуры, являются индивидуальные макромолекулы, т.е. в этих условиях растворы линейного ПЭОЗН являются молекулярно-дисперсными.

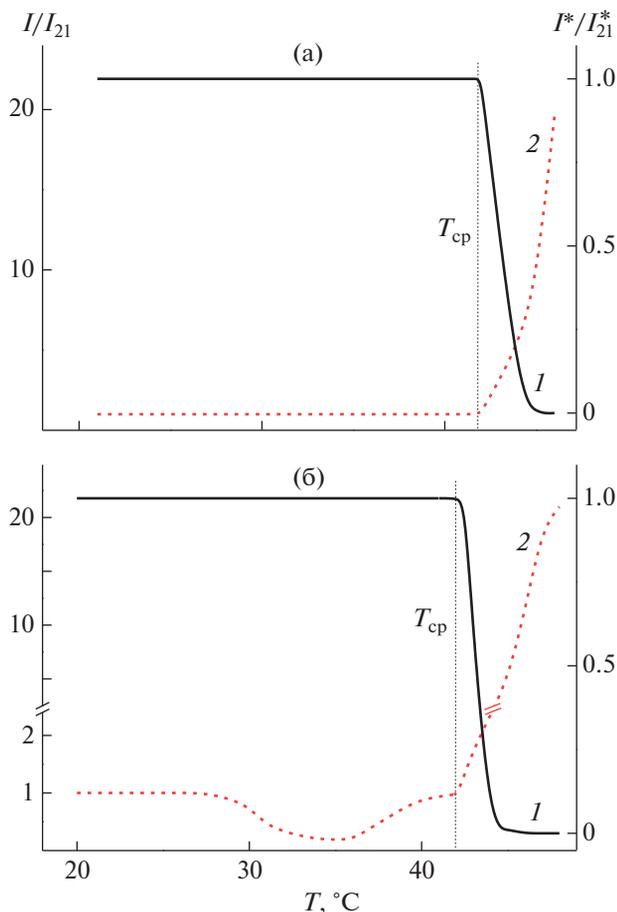


Рис. 2. Зависимости относительных величин оптического пропускания I^*/I_{21}^* (1) и интенсивности рассеянного света I/I_{21} (2) от температуры для исходных растворов линейного ПЭОЗН (а) и К8А-ПИПОЗЛ (б). I_{21} и I_{21}^* – интенсивность светорассеяния и оптическое пропускание при 21 °С.

Поведение растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ при нагревании

Зависимости интенсивности оптического пропускания I^* от температуры T для изученных линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ имеют вид, типичный для термочувствительных полимеров (рис. 2). По началу спада оптического пропускания определена температура фазового разделения T_{cp} . Иная ситуация имеет место для температурных зависимостей интенсивности рассеянного света I . Для линейного ПЭОЗН величина I не изменяется до температуры $T_{cp} = 42$ °С, при которой начинается резкое увеличение I . В отличие от этого для звездообразного К8А-ПИПОЗЛ в области низких значений температуры интенсивность рассеянного света зависит от температуры. Сначала I медленно понижается, достигая минимального значения при 35 °С. При дальнейшем нагре-

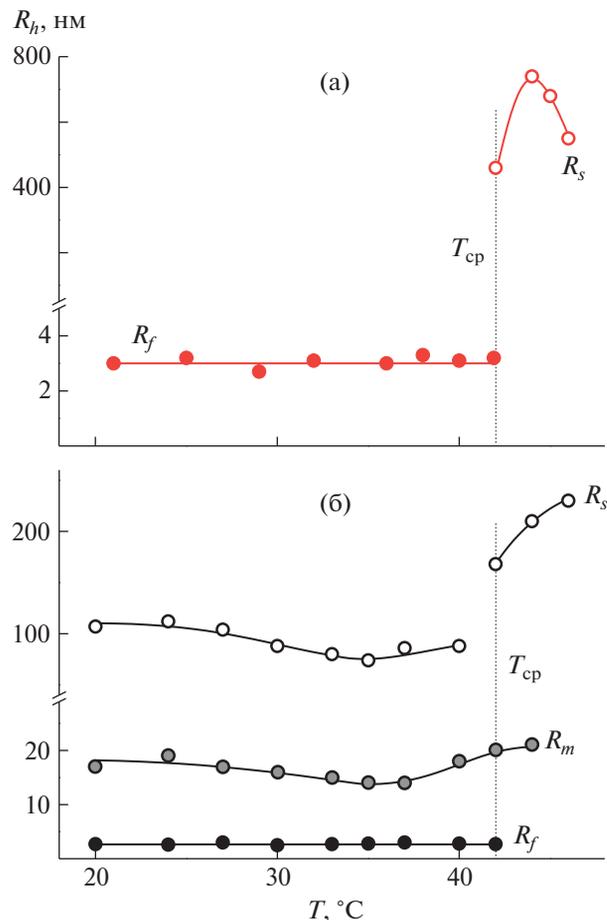


Рис. 3. Зависимости гидродинамических радиусов рассеивающих объектов от температуры для исходных растворов линейного ПЭОЗН (а) и К8А-ПИПОЗЛ (б).

вании раствора наблюдается рост интенсивности рассеянного света, который резко ускоряется при $T_{cp} = 42$ °С.

Зависимости I от T определяются изменением состава и размеров рассеивающих объектов с температурой (рис. 3). Водный раствор линейного ПЭОЗН остается молекулярно дисперсным при $T < T_{cp}$, причем гидродинамический радиус R_f не изменяется при нагревании. В окрестностях T_{cp} в растворах линейного ПЭОЗН появляются агрегаты, гидродинамический радиус R_s которых увеличивается с температурой и достигает 750 нм. Причиной образования агрегатов и роста их размеров можно назвать увеличение степени дегидратации мономерных звеньев линейного ПЭОЗН при повышении температуры.

Уменьшение интенсивности рассеянного света при нагревании растворов звездообразного К8А-ПИПОЗЛ обусловлено уменьшением размеров агрегатов. При температуре 35 °С, когда I минимальна, гидродинамический радиус мень-

ших агрегатов R_m равен 14 нм, а радиус больших агрегатов $R_s = 74$ нм, т.е. R_m и R_s уменьшаются на 20 и 30% по сравнению с их значениями при 21°C. Следовательно, при $T < 37^\circ\text{C}$ преобладающим процессом в водных растворах К8А-ПИПОЗЛ является компактизация макромолекул и агрегатов. При $T > 37^\circ\text{C}$ начинает доминировать агрегация, что проявляется в медленном увеличении гидродинамических радиусов R_m и R_s , и при 40°C $R_m = 18$ нм и $R_s = 88$ нм. Интенсивность процессов агрегации резко увеличивается при T_{cp} , и при 44°C размеры мицеллоподобных и больших агрегатов достигают 21 и 210 нм соответственно. (При $T \geq 46^\circ\text{C}$ частицы с радиусом R_m перестают фиксироваться методом динамического рассеяния.)

Принимая во внимание обнаруженное изменение радиусов R_m и R_s , можно предположить, что при нагревании растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ, т.е. при ухудшении термодинамического сродства полимера к растворителю, радиус макромолекул R_f также уменьшается. Однако зафиксировать изменение R_f должны быть невелики, поскольку даже размеры агрегатов уменьшаются не более чем на 30%. Кроме того, экспериментальная погрешность определения малых (<4 нм) гидродинамических радиусов методом динамического рассеяния света может достигать 25%.

Таким образом, в растворах К8А-ПИПОЗЛ, как и в растворах ряда других звездообразных ПАОЗЛ [25, 29, 47–50], при нагревании конкурируют два процесса – агрегация и компактизация. Оба процесса вызваны увеличением степени дегидратации ПИПОЗЛ. При низких значениях температуры средняя степень дегидратации мономерных звеньев ПИПОЗЛ невелика, и самоорганизация происходит на уровне агрегатов (компактизация). При более высоких значениях температуры число дегидратированных звеньев становится достаточно большим для агрегации.

При значениях температуры $T > T_{\text{cp}}$ часто наблюдалось уменьшение радиуса больших агрегатов R_s (рис. 3). Оно может быть связано с тем, что в данном температурном интервале преобладающим процессом становится компактизация агрегатов. Однако следует учитывать, что в этих условиях растворы мутные, т.е. статическое рассеяние света является многократным, и, соответственно, количественная трактовка результатов не очень корректна.

Влияние отжига на характеристики растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ

Как для линейного ПЭОЗН, так и для К8А-ПИПОЗЛ прогревание водных растворов при вы-

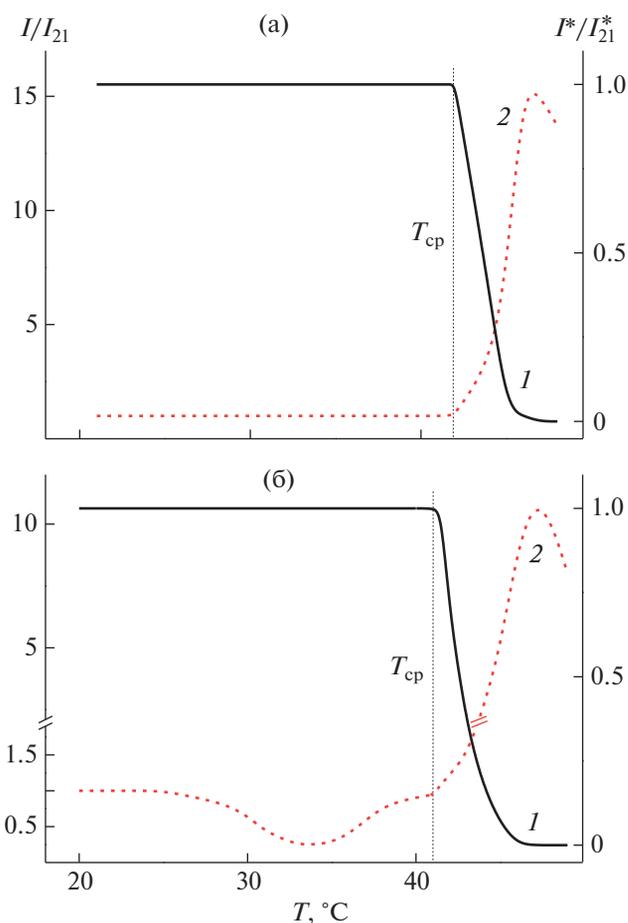


Рис. 4. Зависимости I^*/I_{21}^* (1) и I/I_{21} (2) от температуры для растворов линейного ПЭОЗН (а) и К8А-ПИПОЗЛ (б), прогретых при высокой температуре в течение 240 мин.

соких значениях температуры ($T > T_{\text{cp}}$) не отражается на характере зависимостей оптического пропускания и интенсивности рассеянного света от T (рис. 4). Точно также для обоих исследованных полимеров не обнаружено зависимости температуры помутнения T_{cp} от времени отжига $t_{\text{отж}}$. Значения T_{cp} для линейного ПЭОЗН лежат в интервале от 41 до 42°C (среднее значение $41.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$), а для звездообразного К8А-ПИПОЗЛ – от 41 до 42.5°C (среднее значение $42.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Однако на микроуровне поведение прогретых растворов линейного и звездообразного полимеров заметно различается.

Вне зависимости от $t_{\text{отж}}$ все прогретые растворы линейного ПЭОЗН являются молекулярно-дисперсными при $T < T_{\text{cp}}$. При низких значениях температуры гидродинамический радиус R_f не зависит от времени отжига. Выше температуры фазового разделения в растворах формируются надмолекулярные структуры, гидродинамические

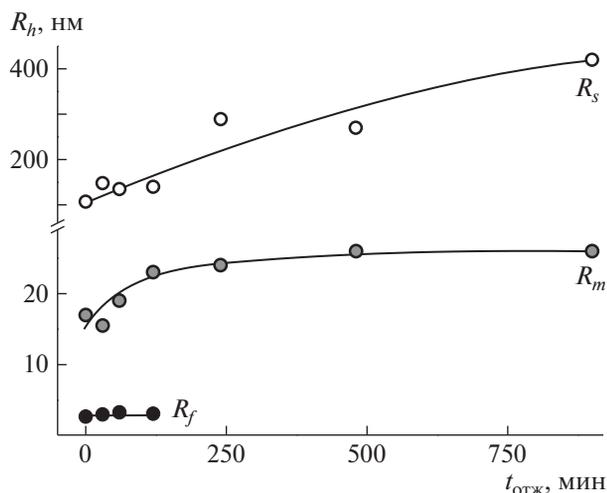


Рис. 5. Зависимость гидродинамического радиуса R_h рассеивающих объектов от времени отжига $t_{отж}$ для водных растворов К8А-ПИПОЗЛ при 21°C.

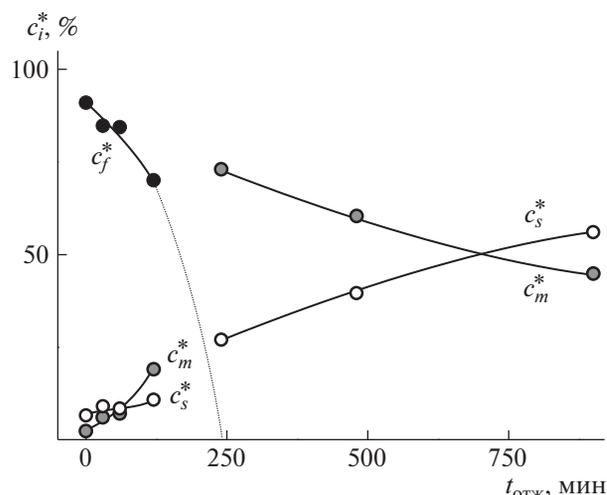


Рис. 6. Зависимость относительной массовой концентрации c_i от времени отжига $t_{отж}$ для водных растворов К8А-ПИПОЗЛ при 21°C.

размеры которых при соответствующих значениях температуры в пределах погрешности совпадают с радиусами R_s непрогретого раствора. Таким образом, при всех значениях $t_{отж}$ температурные зависимости характеристик рассеивающих объектов в прогретых растворах линейного ПЭОЗН качественно, а часто и количественно подобны тем, что наблюдаются для исходных растворов.

Прогревание водных растворов звездообразного К8А-ПИПОЗЛ приводит к изменению как набора рассеивающих объектов, так и их размеров и относительной концентрации (рис. 5 и 6). С увеличением времени отжига $t_{отж}$ гидродинамические радиусы агрегатов обоих типов возрастают. Скорость изменения R_m и R_s различны. При $t_{отж} = 900$ мин размеры больших рыхлых агрегатов R_s достигают 420 нм, т.е. увеличиваются примерно в 4 раза по сравнению с величиной R_s для исходного раствора, а гидродинамический радиус меньших агрегатов изменяется всего в 1.5 раза ($R_m = 26$ нм при $t_{отж} = 900$ мин). Размер макромолекул R_f не зависит от длительности отжига, а их относительная концентрация c_f^* уменьшается, и при $t_{отж} = 240$ мин макромолекулы перестают фиксироваться методом динамического рассеяния света (рис. 5). При небольших временах отжига ($t_{отж} < 240$ мин) относительные концентрации частиц, ответственных за среднюю c_m^* и медленную c_s^* моды, увеличиваются. Значение c_m^* изменяется несколько быстрее, т.е. основная масса макромолекул объединяется в мицеллоподобные структуры или присоединяется к ним. При более высоких $t_{отж}$, когда в растворах К8А-ПИПОЗЛ остаются только надмолекулярные структуры, относительное содержание больших агрегатов

возрастает за счет уменьшения доли мицеллоподобных агрегатов. Описанные изменения являются необратимыми, что подтвердили повторные эксперименты со всеми прогретыми растворами через один, два и четыре месяца. Было показано, что при фиксированном $t_{отж}$ набор рассеивающих частиц, их гидродинамические размеры и относительная доля в растворе не изменяются в течение указанного периода времени.

В целом, наблюдаемые изменения характеристик раствора звездообразного К8А-ПИПОЗЛ в зависимости от продолжительности отжига качественно соответствует тому, что наблюдалось для линейного поли-2-изопропил-2-оксазолина [31–35]. При прогревании раствора в лучах ПИПОЗЛ происходит необратимый конформационный переход с образованием более или менее протяженных отрезков мономерных звеньев, находящихся в *транс*-конфигурации [33–35]. Эта конфигурация сохраняется при охлаждении раствора, и, главное, сформировавшиеся дегидратированные фрагменты ухудшают растворимость полимера. Последнее приводит к росту размеров надмолекулярных структур и их относительной концентрации в растворе (рис. 5 и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проанализировано влияние длительного прогревания при высоких значениях температуры на поведение термочувствительных псевдо-полипептоидов — линейного ПЭОЗН и звездообразного К8А-ПИПОЗЛ, цепи которых являются структурными изомерами. Установлено, что, по крайней мере, в исследованном интервале времени отжига $t_{отж}$ характеристики водных

растворов поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина не изменяются. Ни температура фазового разделения T_{cp} , ни набор рассеивающих объектов и их размеры не зависят от $t_{отж}$, т.е. по данным светорассеяния и турбидиметрии в макромолекулах линейного ПЭОЗН не происходит конфигурационного перехода, характерного для ПАОЗЛ. В случае водного раствора звездообразного К8А-ПИПОЗЛ температура T_{cp} также не зависит от времени отжига. Напротив, на микроскопическом уровне происходят существенные изменения — меняется набор присутствующих в растворах частиц, их размеры и относительная массовая концентрация. В соответствии с выводами работ [33–35] данные изменения обусловлены необратимым конформационным переходом в макромолекулах поли-2-изопропил-2-оксазолина с образованием в его цепях упорядоченных гидрофобных фрагментов, состоящих из последовательности мономерных звеньев в *транс*-конфигурации. Эти фрагменты устойчивы и не разрушаются при охлаждении раствора. Отметим, что происходящие в растворах К8А-ПИПОЗЛ изменения надежно фиксируются экспериментально методом динамического рассеянного света уже при небольшой продолжительности отжига, $t_{отж} \sim 60$ мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 122012100166-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philippova O.E., Khokhlov A.R. // *Petroleum Chem.* 2010. V. 50. № 4. P. 266.
2. *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings* / Eds. by M. Hosseini, A.S.H. Makhlof. Heidelberg: Springer, 2016.
3. Kobayashi S., Igarashi T., Moriuchi Y., Saegusa T. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 535.
4. Weber C., Hoogenboom R., Schubert U.S. // *Progr. Polym. Sci.* 2012. V. 37. № 5. P. 686.
5. Kempe K. // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. V. 218. № 11. P. 1700021.
6. Weber C., Wagner M., Baykal D., Hoeppe S., Paulus R.M., Festag G., Altuntas E., Schacher F.H., Schubert U.S. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. № 13. P. 5107.
7. Dworak A., Trzebicka B., Kowalczyk A., Tsvetanov C., Rangelov S. // *Polymery.* 2014. V. 59. № 1. P. 88.
8. Hoogenboom R., Schlaad H. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 1. P. 24.
9. Lübtow M.M., Hahn L., Haider M.S., Luxenhofer R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 32. P. 10980.
10. Oleszko-Torbus N., Waiach W., Utrata-Wesołek A., Dworak A. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 19. P. 7636.
11. Verbraeken B., Monnery B.D., Lava K., Hoogenboom R. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 451.
12. Sedlacek O., Hoogenboom R. // *Adv. Ther.* 2019. V. 3. № 1. Art. 1900168.
13. Morgese G., Verbraeken B., Ramakrishna S.N., Gombert Y., Cavalli E., Rosenboom J.-G., Zenobi-Wong M., Spencer N.D., Hoogenboom R., Benetti E.M. // *Angew. Chem.* 2018. V. 130. № 1. P. 11841.
14. Oleszko-Torbus N. // *Polym. Rev.* 2021. V. 61 (publ. online 19.10.2021).
15. Bloksma M.M., Paulus R.M., van Kuringen H.P.C., van der Woerd F., Lambermont-Thijs H.M.L., Schubert U.S., Hoogenboom R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 1. P. 92.
16. Haider M.S., Lübtow M.M., Endres S., Forster S., Flegler V.J., Böttcher B., Aseyev V., Pöppler A.-C., Luxenhofer R. // *ACS Appl. Mat. Interf.* 2020. V. 12. № 22. P. 24531.
17. Schlaad H., Diehl C., Gress A., Meyer M., Demirel A.L., Nur Y., Bertin A. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 6. P. 511.
18. Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7214.
19. Luef K.P., Petit C., Ottersbock B., Oreski G., Ehrenfeld F., Grassl B., Reynaud S., Wiesbrock F. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 701.
20. Schenk V., Rossegger E., Ebner C., Bangerl F., Reichmann K., Hoffmann B., Höpfner M., Wiesbrock F. // *Polymers.* 2014. V. 6. № 2. P. 264.
21. Dargaville T.R., Forster R., Farrugia B.L., Kempe K., Voorhaar L., Schubert U.S., Hoogenboom R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 19. P. 1695.
22. Zardad A.-Z., Essop Choonara Y., du Toit L.C., Kumar P., Mabrouk M., Kondiah P.P.D., Pillay V. // *Polymers.* 2016. V. 8. № 10. P. 359.
23. Kuckling D., Wycisk A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 2980.
24. Amirova A.I., Golub O.V., Kirila T.U., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Colloid Polym. Sci.* 2016. V. 294. № 6. P. 947.
25. Amirova A., Rodchenko S., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. № 8. Art. 124.
26. Kirila T., Smirnova A., Aseyev V., Tenkovtsev A., Tenhu H., Filippov A. // *Polymers.* 2021. V. 13. № 9. Art. 1429.
27. Kirila T., Smirnova A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Polymers.* 2021. V. 13. № 7. Art. 1152.
28. Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 156. Art. 110637.
29. Kirila T.Yu., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Polymer Science A.* 2017. V. 59. № 6. P. 826.
30. Kirile T.Yu., Tobolina A.I., Elkina A.A., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Fibre Chem.* 2018. V. 50. № 3. P. 248.
31. Meyer M., Antonietti M., Schlaad H. // *Soft Matter.* 2007. V. 3. № 4. Art. 430.
32. Demirel A.L., Meyer M., Schlaad H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 8622.
33. Katsumoto Y., Tsuchiizu A., Qiu X., Winnik F.M. // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 8. P. 3531.
34. Li T., Tang H., Wu P. // *Langmuir.* 2015. V. 31. № 24. P. 6870.

35. *Sun S., Wu P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 48. P. 32232.
36. *Güner P.T., Miko A., Schweinberger F.F., Demirel A.L.* // Polym. Chem. 2012. V. 3 № 2. P. 322.
37. *Ten'kovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I.* // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 3–4. P. 142.
38. *Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V.* // Int. J. Polym. Anal. Char. 2013. V. 18. № 8. P. 567.
39. *Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 156. Art. 110637.
40. *Inoue K.* // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 453.
41. *Steinschulte A.A., Schulte B., Rütten S., Eckert T., Okuda J., Möller M., Schneider S., Borisov O.V., Plamper F.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 4917.
42. *Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1275.
43. *Han X., Zhang X., Zhu H., Yin Q., Liu H.L.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 1024.
44. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions* / Ed. by *P. Kratochvil*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
45. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* / Ed. by *W. Schärfl*. Heidelberg: Springer, 2007.
46. *Amirova A., Golub O., Kirila T., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. № 1. P. 117.
47. *Smirnova A.V., Kirila T.U., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Int. J. Polym. Anal. 2017. V. 22. № 8. P. 687.
48. *Amirova A., Rodchenko S., Makhmudova Z., Cherkashev G., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 4. Art. 1600387.
49. *Amirova A., Tobolina A., Kirila T., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Int. J. Polym. Anal. Char. 2018. V. 23. № 3. P. 278.
50. *Kirila T., Smirnova A., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Colloid Polym. Sci. 2020. V. 298. № 6. P. 535.

УДК 541.64:542.952

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА В СИНТЕЗЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2022 г. А. Н. Блохин^{а,*}, М. М. Дудкина^а, А. В. Теньковцев^а^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: 44stuff44@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

Рассмотрены особенности получения звездообразных полимеров методом ионной полимеризации с раскрытием цикла. Продемонстрированы возможности контролируемого синтеза звездообразных структур с использованием циклических мономеров различных классов. Систематизированы и обобщены данные по получению звездообразных полимеров с применением подходов “прививка от” мультифункционального инициатора, “прививка через” макромономер, “прививка на” мультифункциональный связующий агент.

DOI: 10.31857/S2308114722700182

ВВЕДЕНИЕ

Звездообразные полимеры занимают особое место в науке о полимерах благодаря своим свойствам и характеристикам. Активный интерес к звездообразным полимерам различного состава связан с возможностью их практического использования в разных областях науки и техники. Так, звездообразные полимеры могут выступать в роли мицеллообразующих агентов, служить для изготовления материалов с нелинейными оптическими свойствами, жидкокристаллических и электропроводящих полимерных материалов, высокоупорядоченных пористых пленок и мембран, пленок Лэнгмюра–Блоджетт [1–7]. Звездообразные гибридные макромолекулы могут выполнять функции наноконтейнеров и нанореакторов [8, 9].

Приоритетными направлениями использования звездообразных полимеров являются медицина, биотехнология и биоинженерия. В настоящее время объектами особого интереса стали звездообразные системы на основе биосовместимых и стимул-чувствительных полимеров, поскольку они могут служить для разработки “умных” полимерных материалов, выполняющих роль носителей лекарственных препаратов с функцией их контролируемого выделения.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

В последнее десятилетие внимание ученых привлекают процессы полимеризации с раскры-

тием цикла различных гетероциклических соединений [10]. Живой характер, отсутствие реакций необратимого обрыва цепей и низкая вероятность протекания реакций передачи цепей позволяют задействовать полимеризации с раскрытием цикла для синтеза полимеров сложной архитектуры с заданными характеристиками и узким молекулярно-массовым распределением в том числе и для звездообразных полимеров. Биосовместимость материалов на основе гетероцепных полиэфиров, полиамидов и поликарбонатов, полученных данным методом, дает возможность применять их в системах доставки лекарственных препаратов, в тканевой инженерии и других биомедицинских приложениях [11–13], а уникальные механические свойства позволяют использовать, например, алифатические полиэферы в качестве компонентов в материалах с памятью формы [14, 15]. Полимеризацию с раскрытием цикла можно применять для широкого спектра циклических мономеров, таких как лактоны, лактамы, лактиды, циклические карбонаты, оксазолы, силоксаны и простые эфиры, что дает возможность получать звездообразные полимеры с лучами различного химического строения [16]. Движущей силой полимеризации в большинстве случаев (3–8-атомные циклы) является внутренняя напряженность цикла, которая обуславливает термодинамическую выгоду в результате его раскрытия. При этом ненапряженные шестичленные циклы не должны полимеризоваться. Однако в некоторых случаях, например для циклических силоксанов, дисульфидов и карбона-

тов, движущей силой полимеризации служит энтропийный выигрыш в результате формирования дополнительных вращательных степеней свободы при раскрытии цикла [17]. В зависимости от используемого инициатора, каталитической системы и мономера полимеризация с раскрытием цикла может протекать по различным механизмам.

Катионный механизм

В качестве инициатора здесь выступает соединение с электрофильным центром, способствующим образованию в кольце положительного заряда. Далее, реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения с участием другого мономера приводит к раскрытию цикла. На конце цепи образуется электрофильный центр, в результате чего процесс присоединения молекул мономера повторяется [18].

Анионный механизм

Инициатор анионного типа атакует α -атом углерода в мономере, что приводит к раскрытию цикла и образованию анионного центра полимеризации на конце цепи. Процесс роста цепи повторяется путем нуклеофильной атаки со стороны растущей цепи на другую молекулу мономера [19].

Ионно-координационный механизм

Реализация в данном случае происходит в присутствии металлорганических катализаторов.

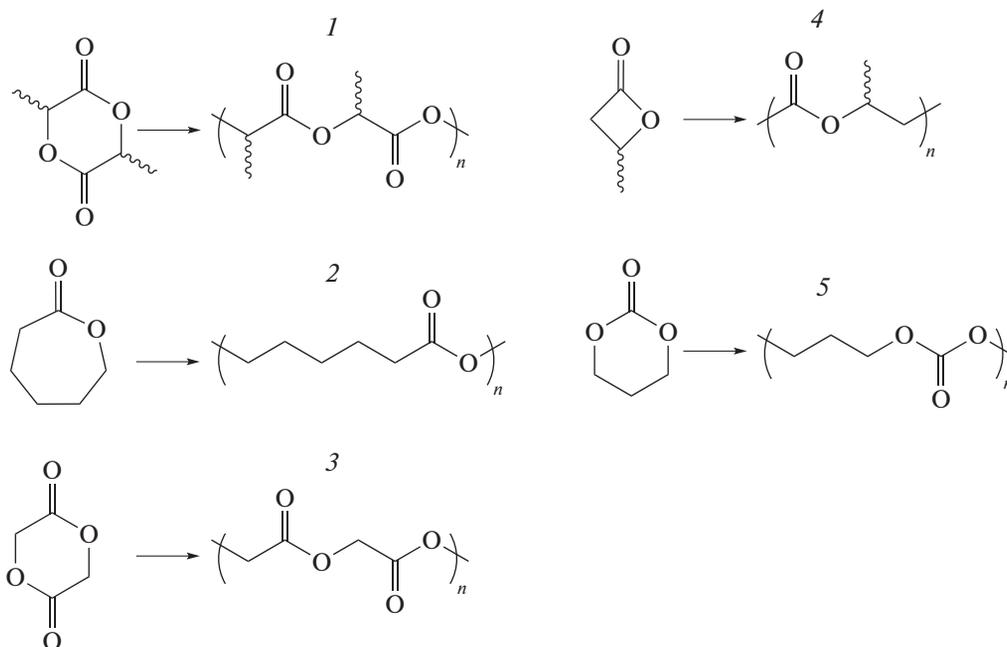
Мономер координируется к катализирующему фрагменту, после чего происходит перегруппировка электронов, вызывающая раскрытие цикла. Конец растущей цепи координируется к атому металла в комплексе, после чего процесс повторяется с другой молекулой мономера [20].

Метод активированного мономера

На первой стадии проводится протонирование мономера (активация), после чего цикл становится более восприимчивым к нуклеофильной атаке гидроксильной группой инициатора, что способствует раскрытию цикла, а затем процесс повторяется [21]. Данный механизм является частным случаем катионной полимеризации с раскрытием цикла.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

К одному из наиболее активно исследуемых классов звездообразных полимеров, получаемых методом полимеризации с раскрытием цикла, относятся алифатические полиэферы. В качестве мономеров для получения полиэферов могут применяться разнообразные циклические эфиры карбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, а также карбонаты. В числе наиболее часто используемых мономеров можно указать L-лактид (1), ϵ -капролактон (2), гликолид (3), β -бутиролактон (4) и триметиленкарбонат (5) [22]:



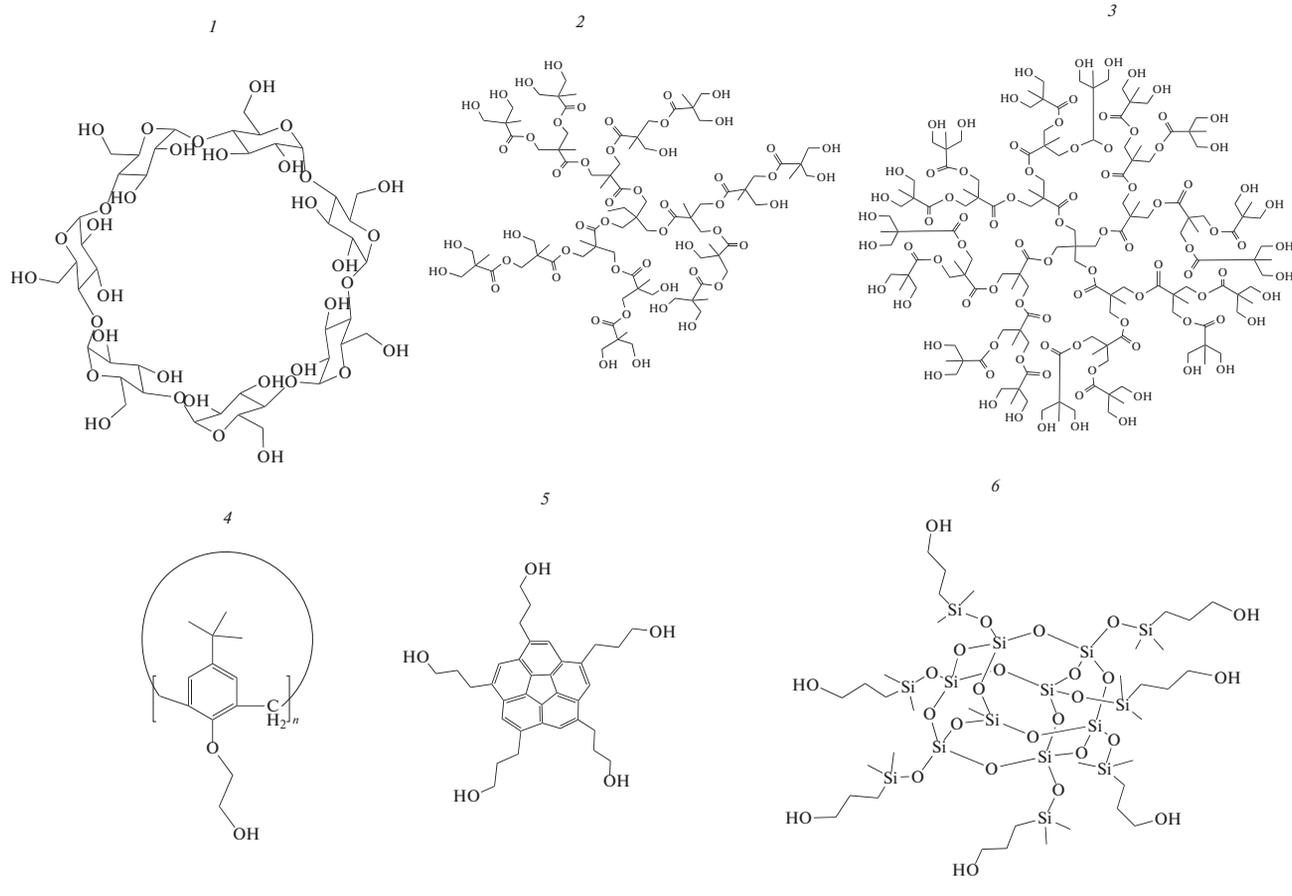
Полимеризация с раскрытием цикла этих мономеров инициируется гидроксилсодержащими

соединениями в присутствии кислот Льюиса (катионный механизм), протонных доноров (метод

активированного мономера), или протонных акцепторов (анионный механизм), а рост цепей протекает в контролируемом режиме без необратимого обрыва цепей.

В качестве инициаторов полимеризации используют полифункциональные гидроксилсодержащие соединения различной природы, в том

числе макроциклические соединения, позволяющие получать звездообразные алифатические полиэферы по схеме “прививка от” с функциональными центрами ветвления – циклодекстрины (1), дендримеры на основе пентаэритрита (2, 3), каликсарены (4), аннулены (5) и циклические силоксаны (6) [23]:



Опубликовано большое число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств звездообразных систем на основе поли-ε-капролактона, обладающего биосовместимостью и стабильностью в биологических средах [24]. Это сделало полимер пригодным для широкого применения: от биомедицинских приложений до производства упаковки и микроэлектроники [25]. Для синтеза звездообразных полимеров были задействованы полифункциональные инициаторы различного типа. Например, четырех- и шестилучевые звездообразные поли-ε-капролактоны получены с применением соответствующих полифункциональных инициаторов каликс[*n*]аренового типа методом ионно-координационной полимеризации с раскрытием цикла [26]. Иницирующие гидроксильные группы были внедрены в нижний обод каликсаренового макроцикла через короткий алифатический спейсер (C_2), катализатором

служил *трис*-(2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолят)иттрия. В работе [27] синтезирован звездообразный амфифильный блок-сополимер с центром ветвления дендримерного типа и лучами поли-ε-капролактон-блок-полиэтиленгликоля.

Настоящая работа представляет собой пример совместного использования подходов “прививка от” и “прививка на” в синтезе звездообразных блок-сополимеров. В качестве инициатора полимеризации ε-капролактона использован полиамидаминовый дендример с концевыми гидроксильными группами. На заключительной стадии к образовавшимся лучам поли-ε-капролактона реакцией этерификации были привиты гидрофильные блоки полиэтиленгликоля. Шестилучевой звездообразный поли-ε-капролактон синтезирован с применением в качестве инициатора D-сорбита [28], что привело к получению полимеров с хиральным центром ветвления. Кроме то-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных поли(ϵ -капролактон)ов

Инициатор/катализатор	Механизм	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	\bar{D}
Триметилпропан/фосфазеновое основание [33]	анионный	3	12.0	1.48
Триметилпропан/фумаровая кислота [34]	катионный	3	15.4	1.14
Пентаэритрит/фумаровая кислота [34]	катионный	4	15.8	1.10
Каликс[4]арен/ <i>трис</i> -(дитретбутилфенолят)иттрия [26]	ионно-координационный	4	18.3	1.41
Каликс[6]арен/ <i>трис</i> -(дитретбутилфенолят)иттрия [26]	ионно-координационный	6	36.7	1.42
D-сорбит/этилгексаноат олова [28]	катионный	6	6.1	1.11
D-сорбит/ферментативный катализ [28]	катионный	6	10.1	1.23
Полиамидоамин дендример [35]	анионный	4	14.0	1.51
<i>Окта</i> -(2-гидроксиэтилтио)порфирин/октаноат олова [30]	катионный	8	24.9	1.78
Силесквиоксан полиол/октаноат олова [36]	катионный	29	106.7	3.13

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 молекулярные массы определены методом гель-проникающей хроматографии.

го, в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона использованы такие соединения, как пентаэритрит, порфирины, циклодекстрины и глицерин [29–32].

В табл. 1 приведены характеристики звездообразных систем, полученных на основе поли(ϵ -капролактон)а с использованием подхода “прививка от мультифункционального инициатора” при различных способах проведения полимеризации ϵ -капролактона. Как видно из таблицы, наибольший контроль достигается в случае полимеризации по катионному механизму. Кроме того, узким молекулярно-массовым распределением характеризуются лишь образцы с небольшим числом лучей ($N = 3-6$), в то время как для сильно разветвленных систем такого контроля достичь не удастся.

Кроме поли- ϵ -капролактона, популярность приобрели и другие биоразлагаемые полиэфиры, среди которых полигликоolid и полилактид [37]. Полилактид представляет собой биоразлагаемый полимер, мономерным звеном является молочная кислота. Альтернативный поликонденсационный метод получения полилактида из молочной кислоты имеет ряд недостатков, в том числе низкую степень контроля над структурой продукта, в связи с чем полимер традиционно синтезируют полимеризацией с раскрытием цикла димера молочной кислоты (лактида), которая позволяет получать продукт с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{D} = 1.1-1.5$). Первый звездообразный полилактид был получен в 1989 г. с использованием макроинициатора – четырехлучевого звездообразного полиэтиленгликоля с центром ветвления типа пентаэритрита [38]. В качестве катализатора

был использован октаноат олова. Синтезированный звездообразный блок-сополимер предполагалось задействовать в качестве наноконтейнеров для лекарственных препаратов.

Для синтеза звездообразных полилактидов с применением подхода “прививка от” применялись различные полифункциональные гидроксилсодержащие соединения. Среди них стоит выделить наиболее часто применяемые простые полиолы – пентаэритрит и дипентаэритрит, которые дают четырех- и шестилучевые звездообразные структуры соответственно [29, 39], а также макроциклические (β -циклодекстрин) и металлокомплексные центры ветвления [40–42]. Полимерными макроинициаторами для получения звездообразных полилактидов служили системы на основе полиэтиленмина, полисилоксана и полиамина [43–45].

В табл. 2 приведены молекулярно-массовые характеристики звездообразных полилактидов, полученных методом катионной полимеризации с раскрытием цикла на основе полифункциональных гидроксилсодержащих инициаторов типа глицерина и пентаэритрита. Как видно, низкомолекулярные образцы полилактида характеризуются достаточно узким молекулярно-массовым распределением в диапазоне $\bar{D} = 1.05-1.20$, что свидетельствует о быстром и одновременном иницировании полимеризации по всем группам центра ветвления. Тем не менее при многократном увеличении длины полимерных лучей дисперсность anomalно возрастает. Также отметим, что количество гидроксильных групп, участвующих в иницировании полимеризации, не влияет существенно на молекулярно-массовое распределение полимера.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полилактидов

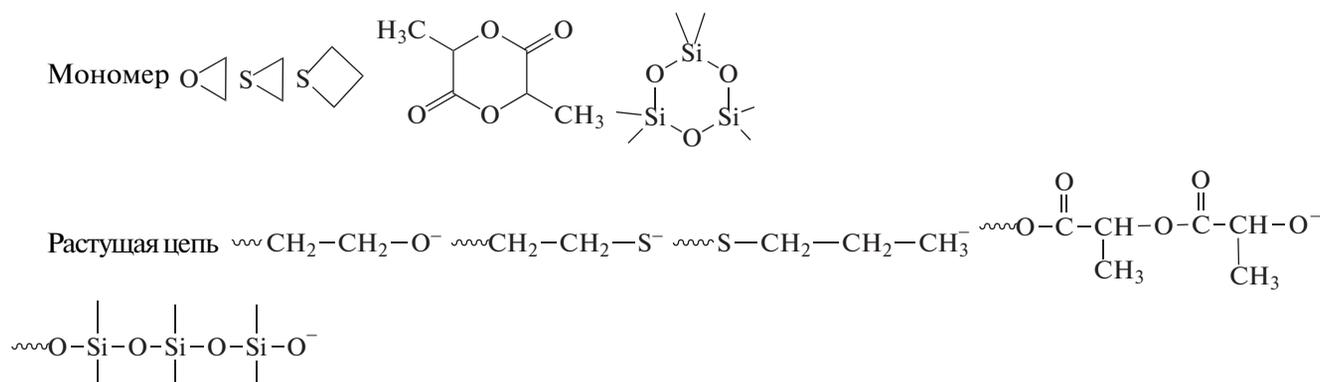
Центр ветвления/катализатор*	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	D
Глицерин [46]	3	8.6	1.19
Глицерин [39]	3	21.2	1.56
Пентаэритрит [47]	4	13.2	1.05
Пентаэритрит [46]	4	31.7	1.75
Пентаэритрит [39]	4	165	1.90
Дипентаэритрит [47]	6	12.7	1.10
Дипентаэритрит [48]	6	29.8	1.43
Трипентаэритрит [48]	8	52.8	1.81

*Катализатор – октаноат олова(II).

АНИОННО-ПОЛИМЕРИЗУЕМЫЕ МОНОМЕРЫ

Полимеризацию с раскрытием цикла, протекающую по анионному механизму, также приме-

няют для получения ряда полиэфиров, политиоэфиров и полисилоксанов, в том числе промышленного назначения [49–53]:



Например, полимеризация ϵ -капролактама по анионному механизму является важным производственным процессом получения нейлона-6 [54]. Для иницирования анионной полимеризации с раскрытием цикла использовались различные металлорганические соединения с нуклеофильными центрами, среди них классические алкиллитиевые инициаторы, алкоголяты и карбоксилаты щелочных металлов, алкоксиды алюминия.

В ряду полимеризующихся по анионному механизму циклических мономеров особое место занимают этиленоксид, а также его ближайший гомолог пропиленоксид. Получаемые на их основе гомополимерные полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды и сополимеры (плюроники, поллоксамеры) нашли широчайшее применение в различных областях науки, промышленности и медицины [55]. Нетоксичность и устойчивость к распознаванию иммунной системой полиэтиленоксида закрепили за ним статус “золотого стандарта” среди полимеров медицинского применения [56]. В многочисленных работах по синтезу разветвленных структур, содержащих гидрофильные полиэфирные фрагменты, для внедрения

блоков полиэтилен–пропилен-оксидов чаще всего применяют подходы “прививка на” и “прививка через”. Предпочтение таким подходам отдается по причине наличия концевых гидроксильных групп у промышленно доступных полиэтилен- и полипропиленгликолей разнообразной массы, а также их сополимеров. Известны работы, посвященные синтезу разветвленных, в том числе звездообразных, полиэфиров данного типа с использованием полифункциональных инициаторов. В 1988 г. Р. Rempp с соавторами [57] впервые получили образцы звездообразных полиэтиленоксидов методом анионной полимеризации с раскрытием цикла. Инициатором служил алкоголят триметилпропана для трехлучевого полиэтиленоксида, а также макроинициатор анионного типа на основе шитого ядра дивинилбензола для получения мультилучевого звездообразного полиэтиленоксида. Однако стоит отметить, что образцы полимеров были синтезированы с довольно значительным разбросом функциональности. Большого контроля над структурой удалось достичь J. Roovers и соавторам [58], которые синтезировали анионной полимеризацией четы-

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полиэтиленгликолей [58]

Центр ветвления/иницирующая группа	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	\mathcal{D}
Карбосилановый дендример (G_0)/алкоголят калия	4	9.8	1.07
	4	16.8	1.06
	4	30.1	1.09
Карбосилановый дендример (G_2)	16	30.5	1.07

рех-, восьми- и шестнадцатилучевые полиэтиленоксиды на основе макроинициаторов дендримерного типа – карбосилановых дендримеров нулевой, первой и второй генерации соответственно. Молекулярно-массовые и структурные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 3. Из данных таблицы видно, что дисперсность полимерных систем слабо зависит от числа и длины лучей, и это характерно для про-

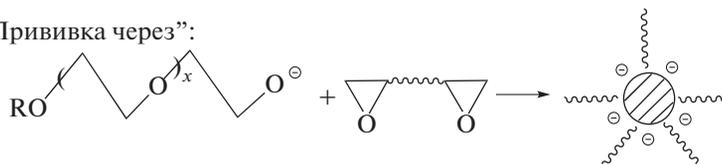
цесса истинно живой анионной полимеризации. Синтезированные образцы отличаются чрезвычайно узким молекулярно-массовым распределением ($\mathcal{D} < 1.1$).

В работе [59] впервые была применена комбинация подходов “прививка через” и “прививка от” в синтезе сверхразветвленного полиэтиленоксида:

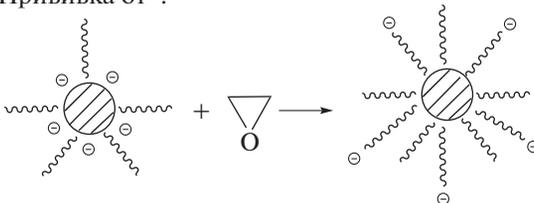
Синтез макроинициаторов:



“Прививка через”:



“Прививка от”:



Здесь в качестве сшивателя растущих линейных цепей полиэтиленоксида выступал бис-эпоксид, после чего анионные центры в составе ядра звездообразного полимера были использованы для иницирования полимеризации мономерного этиленоксида. Также методом анионной полимеризации с раскрытием цикла были синтезированы полиэтиленгликоли с функциональными макроциклическими центрами ветвления. Например, Y. Gnanou с соавторами [60] продемонстрировали возможность синтеза восьмилучевого полиэтиленоксида с каликс[8]ареновым ядром в соответствии с подходом “прививка от”. Показано, что с использованием полифункциональных анионных инициаторов на основе каликс[8]арена могут быть получены звездообразные полимеры с

заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением ($\mathcal{D} < 1.2$).

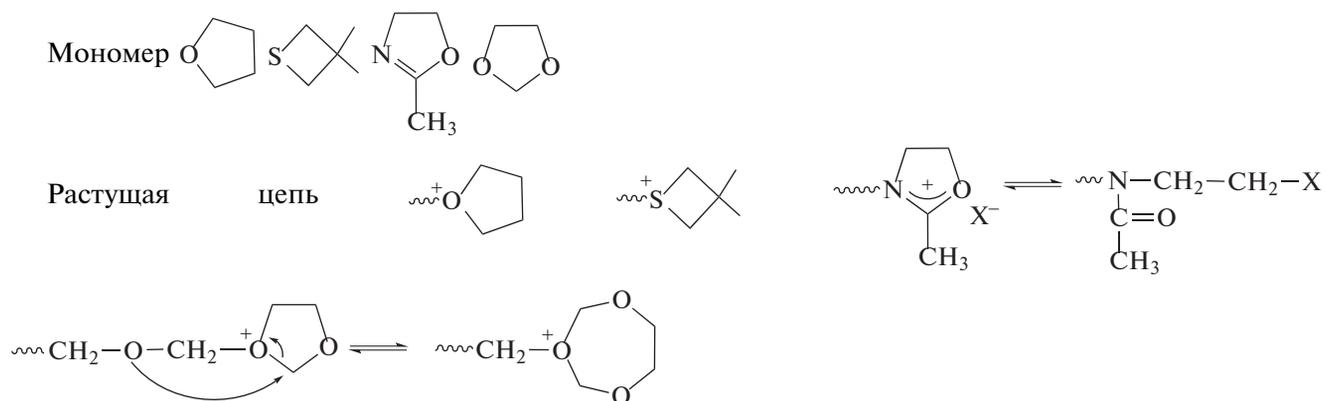
Анионная полимеризация пропиленоксида с раскрытием цикла также была использована в синтезе амфифильных звездообразных полимеров, в том числе, в рамках последовательной сополимеризации с другими мономерами [61, 62].

КАТИОННО-ПОЛИМЕРИЗУЕМЫЕ МОНОМЕРЫ

Многие гетероциклические соединения способны к катионной полимеризации с раскрытием цикла, в связи с чем данный процесс используют в синтезе ряда полимеров промышленного значения, таких как полисилоксаны, полиэтиленимины или полиацетали [63]. Однако лишь ограниченное количество мономеров полимеризуется в

контролируемом режиме, позволяющем применять их в синтезе сложноразветвленных систем, —

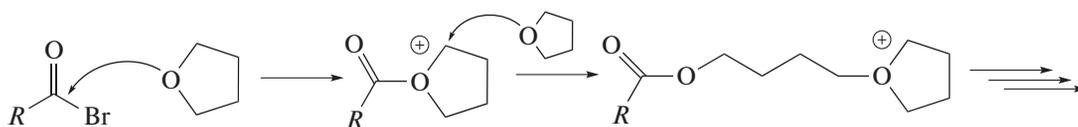
это тетрагидрофуран (1), 3,3-диметилтиетан (2), 2-метил-2-оксазолин (3) и 1,3-диоксолан (4):



Среди гетероциклических соединений по катионному механизму способны полимеризоваться простые и сложные циклические эфиры и тиоэфиры, циклические карбонаты, оксазолы, этиленимин, диоксолан, триоксан, а также циклические силоксаны. В качестве инициаторов катионной полимеризации с раскрытием цикла могут выступать кислоты Бренстеда, кислоты Льюиса в присутствии доноров протонов (вода, спирты, галогеноводороды) или карбокатионов (алкилгалогениды, простые эфиры), а также некоторые ковалентные соединения, обладающие выраженными электрофильными свойствами.

Катионная полимеризация некоторых гетероциклов, в частности циклических простых эфи-

ров, в определенных диапазонах температуры и концентрации мономера протекает в условиях близких к “живым”. Побочные реакции необратимого обрыва и передачи цепей отсутствуют или их влиянием на ход процесса можно пренебречь. Одна из наиболее успешно изученных катионных “живых” систем — полимеризация тетрагидрофурана [64]. Инициирование полимеризации тетрагидрофурана обычно происходит путем протонирования кислорода в гетероцикле или путем нуклеофильной атаки кислорода на электрофильный атом углерода в молекуле инициатора. Затем рост цепи продолжается путем нуклеофильной атаки мономера на электрофильный атом углерода в α -положении к гетероатому:



Последующее добавление нуклеофильных терминирующих агентов (вода, спирты, тиолы, амины) в систему приводит к обрыву цепей и завершению процесса полимеризации. Использование функциональных терминирующих агентов в этом случае позволяет получать полимеры с концевыми группами заданного строения с целью их дальнейшей модификации, сополимеризации или анализа структурных особенностей и молекулярно-массовых характеристик.

Известны два принципиально различающихся между собой метода получения звездообразных систем на основе политетрагидрофурана. Первый метод впервые был представлен в 1997 г. как пример применения подхода “прививка на” в условиях “живой” катионной полимеризации [65]. Звездообразные полимеры с разным числом лучей получены реакцией терминирования “жи-

вых” цепей политетрагидрофурана диэтилен-триамином в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, выполняющего роль ловушки для протонов:

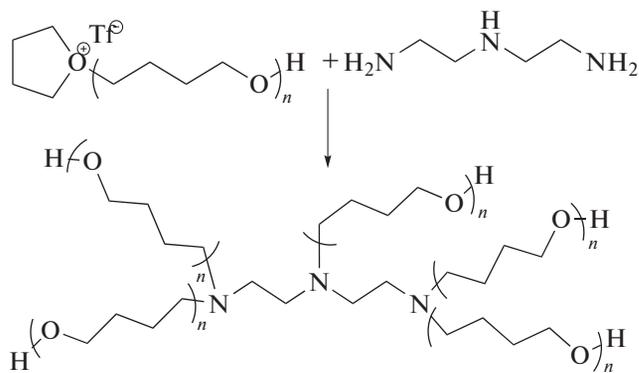


Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полимеров, синтезированных на основе катионно-полимеризуемых мономеров

Инициатор/центр ветвления	Мономер	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	\bar{D}
Диэтилентриамин (“прививка на”) [65]	ТГФ	7	7.3*	1.35
1,3,5-Три-(гидроксиметил)бензол трифлат [67]	ТГФ	3	12.6*	1.12
<i>Тетра</i> -(гидроксиметилдиэтиленамина трифлат [68])	ТГФ/MeOx	4	3.9*	1.29
<i>Тетра</i> -[((карбокси)этокси)метил]метан [71]	Диметилноксетан	4	7.2**	1.38

Примечание. 2-Метил-2-оксазолин (MeOx).

Молекулярные массы определены методами *гель-проникающей хроматографии и **спектроскопии ЯМР ^1H .

Теоретическая функциональность выбранного терминирующего агента равна $f = 7$, однако вследствие стерических эффектов, а также электростатического отталкивания достичь такой степени присоединения лучей представляется затруднительным. При этом было показано, что число привитых к ядру лучей сильно зависит от их молекулярной массы. Аналогичный подход был представлен для синтеза звездообразного политетрагидрофурана с функциональными алкеновыми концевыми группами, но в качестве мультифункционального терминирующего агента использован три-2-аминоэтиламин с теоретической функциональностью $f = 10$ [66]. Получены звездообразные макромолекулы с переменным числом лучей от трех до шести.

Большого контроля над структурой звездообразных политетрагидрофуранов удалось добиться в 2000 г. группе авторов [67], которые предложили использовать мультифункциональные инициаторы трифлатного типа (эфир трифторметансульфонокислоты), приготовленные *in situ* непосредственно перед проведением катионной полимеризации тетрагидрофурана. С использованием подхода “прививка от”, были получены звездообразные полимеры с заданным числом лучей и узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{D} = 1.05\text{--}1.12$). Авторы работы [68] использовали тетрафункциональный инициатор этилендиаминтетра(этил-(трифторметансульфонат)) для блок-сополимеризации тетрагидрофурана и 2-метил-2-оксазолина. Полученный четырехлучевой амфифильный звездообразный блок-сополимер был предложен в качестве альтернативы полимерам на основе полиэтиленгликоля для трансфекции генов.

По аналогии с тетрагидрофураном, катионно полимеризуется с раскрытием цикла и четырехчленный кислородсодержащий гетероцикл – оксетан. Полимеризация оксетана и его производных в присутствии трифторида бора была впервые описана в 1971 году [69]. Показано, что иницирование происходит быстро, а полимеризация носит “живой” характер. До настоящего момента полиоксетанам не уделялось достаточ-

ного внимания, несмотря на возможность их функционализации или прививки боковых цепей, позволяющей использовать полиоксетаны в различных областях материаловедения [70]. Одной из возможных причин данного явления может быть наличие побочного процесса образования циклических олигомеров оксетана в процессе его полимеризации. Известен лишь один случай синтеза звездообразных полиоксетанов с применением подхода “прививка от” [71]. Остальные работы из области химии полиоксетанов в своем большинстве посвящены синтезу сверхразветвленных сополимеров на основе функционального мономера 3-этил-3-гидрокси-метилоксетана [72].

В табл. 4 приведены молекулярно-массовые характеристики звездообразных полимерных систем, полученных на основе катионно-полимеризуемых мономеров. Синтезированные полимеры обладают узким молекулярно-массовым распределением в диапазоне $\bar{D} = 1.1\text{--}1.4$, однако, как видно из представленных данных, существуют значительные ограничения по молекулярной массе таких звездообразных макромолекул, обусловленные описанными выше особенностями процесса полимеризации таких мономеров [65, 70].

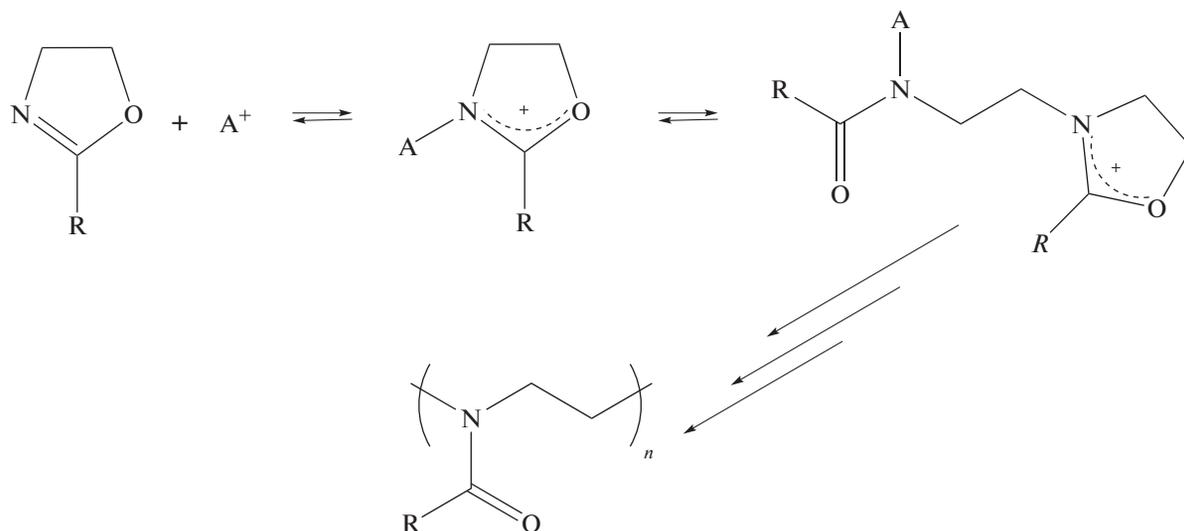
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИМИНОЭФИРЫ

Среди гетероциклических соединений, полимеризующихся по катионному механизму, интерес представляют оксазолины – пятичленные N,O-содержащие гетероциклы, а также их близкие гомологи – шестичленные 2-алкил-5,6-дигидрооксазины, относящиеся к классу циклических иминоэфиров. Наибольшее практическое применение в полимерной химии представляют замещенные во втором положении гетероцикла производные оксазолинов и оксазинов, которые могут быть получены с использованием ряда синтетических методов [73].

Катионная полимеризация с раскрытием цикла 2-оксазолинов и 2-оксазинов была открыта и впервые изучена в середине 60-х годов XX века

[74–77]. В результате исследования процессов катионной полимеризации 2-оксазолинов под действием кислот Бренстеда и кислот Льюиса было показано, что рост полиоксазолиновых цепей протекает в “живом” режиме без необратимого

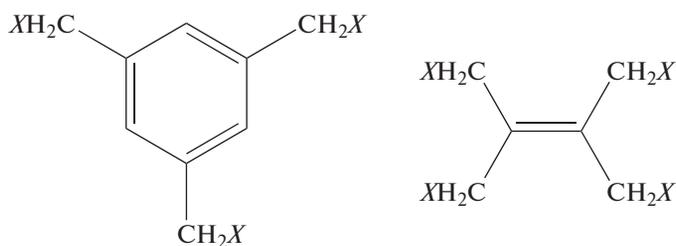
обрыва цепей, давая возможность получать поли-*N*-ацилэтиленимины с заданной молекулярной массой при варьировании мольного соотношения инициатора и мономера в системе, а также блок-сополимеры [78, 79]:



Живой характер катионной полимеризации с раскрытием цикла 2-алкил-2-оксазолинов в совокупности с низкой вероятностью протекания побочных процессов позволяют получать полимеры сложной архитектуры с заданными характеристиками и узким молекулярно-массовым распределением, используя функциональные инициаторы и обрыватели цепи. Разнообразные заместители могут быть введены во второе положение оксазолинового кольца, вследствие чего открываются широкие возможности для варьирования свойств синтезируемых поли-2-оксазолинов.

Интерес к химии полиоксазолинов, возникший начиная с 90-х годов прошлого века, вызван открытием ряда их практически важных свойств, таких как термочувствительность и биосовместимость [80].

Это послужило стимулом к развитию методов синтеза сложноструктурированных полимерных материалов на их основе, предназначенных для использования в различных сферах медицины и биотехнологии, в том числе для систем доставки лекарственных препаратов. Первые звездообразные трех- и четырехлучевые структуры поли-2-алкил-2-оксазолинов с простейшими центрами ветвления бензильного и аллильного типа были получены в 1989–1992 гг. с применением подхода “прививка от” [81–83]. Для синтеза звездообразных полимеров использованы три- и тетрафункциональные инициаторы с бензил- и аллилбромидными функциональными группами соответственно, а также трифункциональные инициаторы с бензилйодидными и бензилтолуолсульфонатными функциональными группами:



(X = Br, I, OTs)

Впоследствии данный подход был активно использован для синтеза разнообразных звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с функциональными центрами ветвления (табл. 5). Преимуществом

разных поли-2-алкил-2-оксазолинов с функциональными центрами ветвления (табл. 5). Преимуществом

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов, полученных с применением подхода “прививка от”

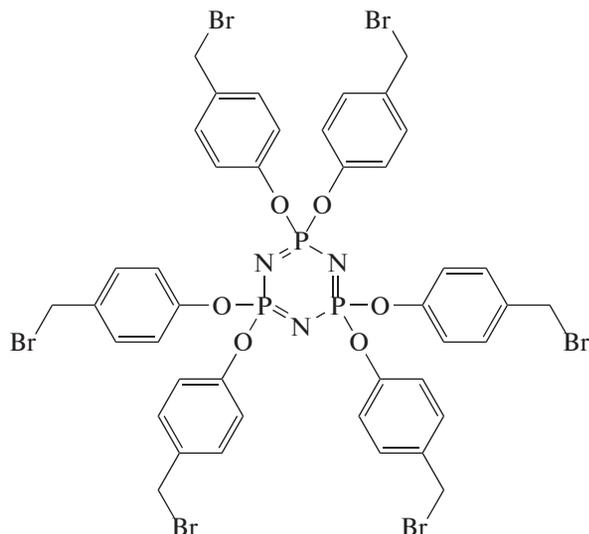
Инициатор/центр ветвления	Мономер	Число лучей, N	$M_n^{\text{луч}} \times 10^3$	$M_n^{\text{зв}} \times 10^3$	\bar{D}
Циклотрифосфазена алкил бромид [84]	MeOx	6	1.3***	10.1*	1.30
Алкил иодид/Рутений <i>tris</i> -бипиридил [85]	EtOx	6	—	26.2*	1.07
Тетрафенилпорфирина алкил хлорид [86]	MeOx	4	3.7***	15.4*	1.38
Тетрафенилпорфирина тозилат [87]	EtOx	4	4.6***	10.7*	1.18
Пентаэритрита трифторметансульфонат [88]	EtOx	4	—	21.8*	1.34
Дипентаэритрита нозилат [89]	EtOx	6	5.9**	35.6**	1.32
Полиглицидола тозилат [89]	EtOx	13	1.7**	23.2**	1.11
Каликс[4]арена сульфонилхлорид [90]	EtOx	4	2.1***	9.5**	1.17
Каликс[8]арена сульфонилхлорид [91]	EtOx	8	2.5***	22.2*	1.55

Примечание. 2-Этил-2-оксазолин (EtOx).

Среднечисленные молекулярные массы определены методами *гель-проникающей хроматографии, **статического светорассеяния и ***спектроскопии ЯМР ^1H .

шественно применяли полифункциональные инициаторы с алкилгалогенидными и сульфонатными функциональными группами.

В 1994 г. был описан синтез шестилучевого звездообразного поли-2-метил-2-оксазолина с макроциклическим циклотрифосфазеновым центром ветвления на основе гексафункционального инициатора алкилбромидного типа [84]:



В 1997 г. был предложен способ синтеза звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с металлокомплексным центром ветвления [85], при этом в качестве полифункциональных инициаторов применены комплексы переходных металлов железа(II) и рутения(II) с галогенсодержащими лигандами на основе 2,2-бипиридина. Позднее в качестве полифункциональных инициаторов полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов были использованы соединения на основе тетрафенилпорфирина и силсесквиоксана [86, 92].

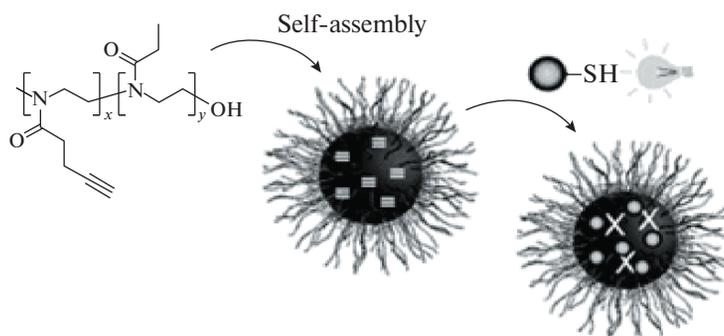
Применение алкилгалогенидов для инициирования катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов обусловлено легкостью введения галогенидных групп в структуру различных соединений. Однако нуклеофильность галогенидных противоионов приводит к тому, что рост полиоксазолиновых цепей протекает в большей степени по механизму “обрыв—реиницирование” с низкой скоростью. В связи с этим, предложено использовать соли трифторметансульфоновой кислоты в качестве сокатализаторов катионной полимеризации 2-оксазолинов, иницируемой галогенидами [93]. Показано, что скорость полимеризации значительно возрастает при добавлении в реакционную смесь трифторметансульфоната калия или серебра в результате обмена галогенидного противоиона на сульфонатный, который не проявляет нуклеофильных свойств. Это наблюдение привело к широкому использованию для иницирования катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов полифункциональных эфиров сульфокислот (*n*-толуолсульфонаты, *n*-нитробензолсульфонаты, трифторметансульфонаты), обеспечивающих быстрое иницирование полимеризации и высокую скорость роста цепей на активных центрах ионного типа [87–89]. Анализ данных молекулярно-массовых характеристик звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов, приведенных в табл. 5, демонстрирует, что полифункциональные иницирующие системы на основе эфиров сульфокислот позволяют получать звездообразные макромолекулы с разнообразными центрами ветвления и заданными структурными характеристиками, при сохранении узкого молекулярно-массового распределения в пределах $\bar{D} = 1.2–1.3$.

Использование функциональных терминирующих агентов в комбинации с полифункцио-

нальными инициаторами катионной полимеризации 2-оксазолинов позволяет получать “умные” разветвленные системы, способные к образованию супрамолекулярных ансамблей. В работе [94] синтезирован звездообразный семилучевой поли-2-этил-2-оксазолин с β -циклодекстриновым центром ветвления, с использованием пер-7-йод- β -циклодекстрина в качестве инициатора и анилина в роли терминирующего агента.

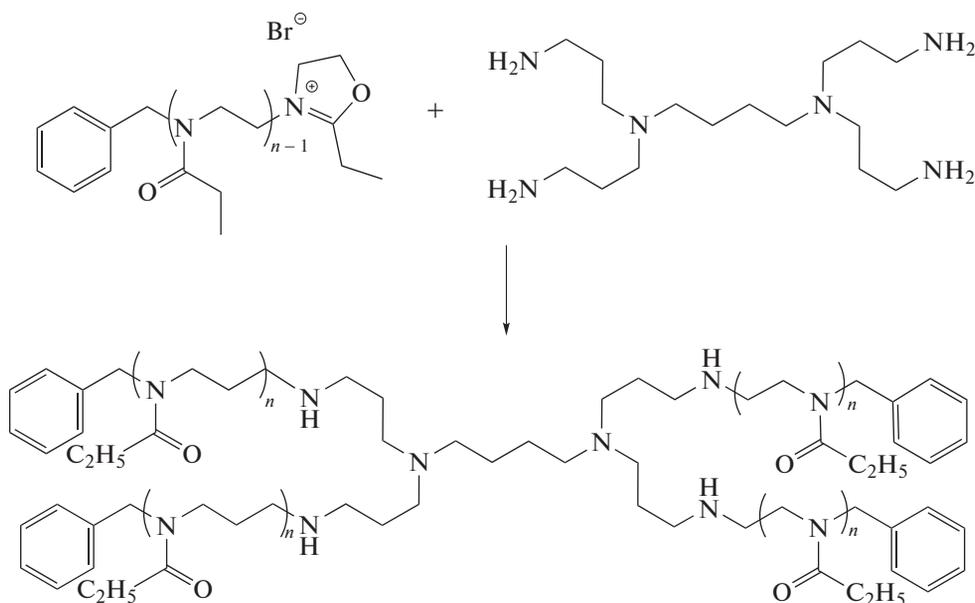
Развитие методов “клик-химии”, получивших в последнее десятилетие широкое распространение в синтезе разветвленных полимерных систем, открыло доступ к альтернативным способам син-

теза звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов сложной архитектуры. Предложен эффективный способ синтеза звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов со штырым полимерным ядром по схеме “прививка через” [95]. На первой стадии сополимеризацией 2-этил-2-оксазолина и функционального мономера 2-(3-бутинил)-2-оксазолина был получен линейный блок-сополимер. Далее методом самосборки в водной среде была сформирована структура макромолекул, после чего в присутствии функциональных тиолов осуществлена шивка поли-2-(3-бутинил)-2-оксазолинового блока:



Синтез звездообразных полимеров с лучами-щетками на основе поли-2-алкил-2-оксазолинов был осуществлен с применением подхода “прививка через” [96]. При этом использована комбинация катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов, полимеризация олефинов в условиях реакции метатезиса и метод азид-алкинового [3+2]-циклоприсоединения.

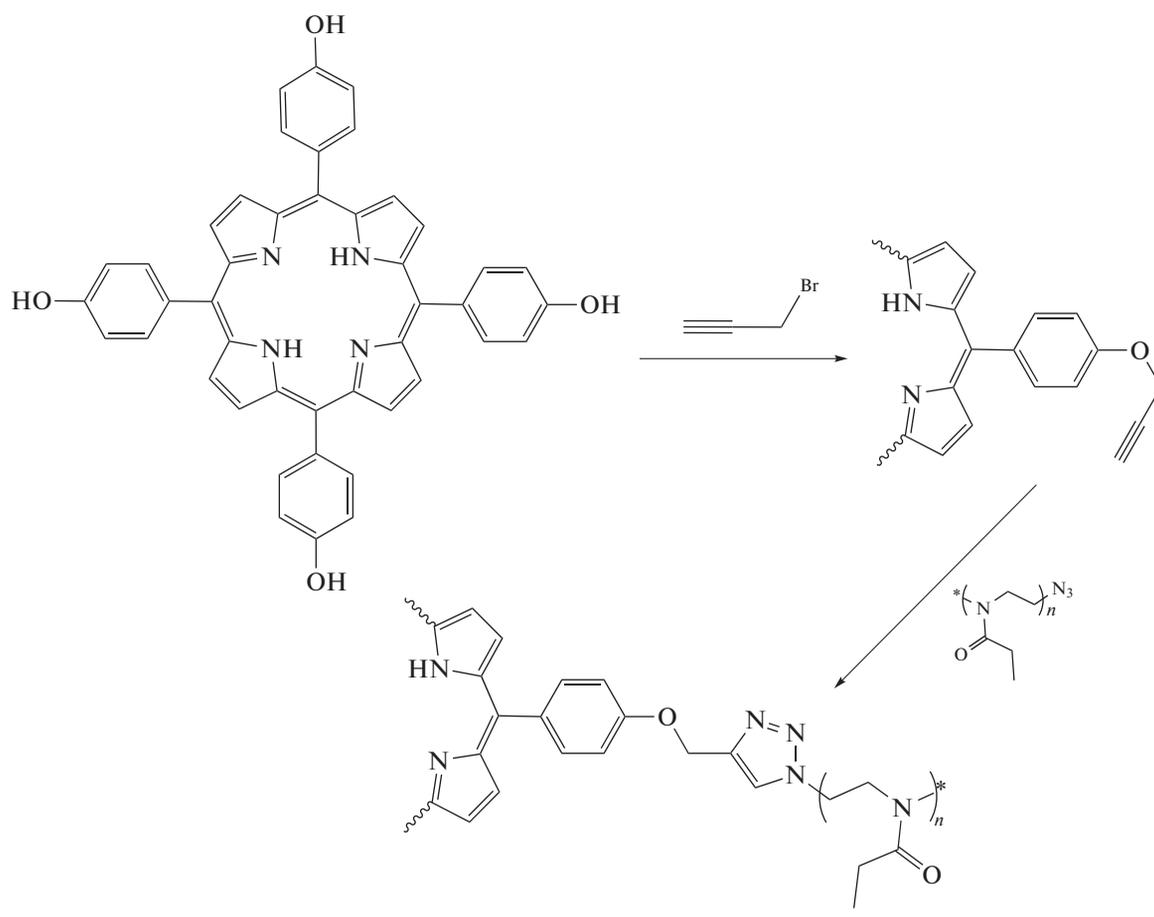
Известны работы по синтезу звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с применением подхода “прививка на”. В работе [97] для получения звездообразных структур была использована реакция обрыва “живых” цепей поли-2-этил-2-оксазолина на дендримерах первой и второй генераций, содержащих концевые аминогруппы:



Исследование кинетики терминирования катионной полимеризации 2-этил-2-оксазолина показало, что эффективность реакции понижается при увеличении длины полиоксазолиновых лучей. Этот же подход был применен для синтеза четырехлучевых поли-2-этил-5,6-дигидрооксазинов путем прививки “живых” цепей полиими-

на на гидразиде *тетраakis*-карбоксиметилкаликс [4]арена [98].

Для синтеза звездообразного поли-2-алкил-2-оксазолина с функциональным тетрафенилпорфириновым центром ветвления [99] задействована реакция азид-алкинового [3+2]-циклоприсоединения:



Полифункциональный связывающий агент был получен алкилированием тетрафенилпорфирина и его металлокомплекса пропаргилбромидом, в то время как полимеризация 2-этил-2-оксазолина была терминирована азидом натрия. Высокоэффективно протекающая реакция циклоприсоединения позволила получить образцы четырехлучевых звездообразных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($D < 1.2$).

Анализ публикаций, посвященных синтезу звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов показывает, что в большинстве работ авторы не приводят достаточно убедительных доказательств количества лучей, приходящихся на звездообразную макромолекулу. Как правило, априори принимается, что количество лучей равно числу иницирующих групп в структуре полифункционального инициатора при условии, что иницирование полимеризации происходит быстро и одновремен-

но по всем группам. Однако известны случаи, когда использование, например, октафункционального инициатора приводило к образованию лишь четырехлучевого звездообразного полимера из-за стерических препятствий [100]. Обнаружено, что стерические препятствия можно преодолеть путем введения спейсеров в структуру инициатора, пространственно разделяющих центр ветвления и иницирующие группы. Так, α -бромуксусный эфир *трет*-бутилкаликс[8]арена не может иницировать полимеризацию 2-изопропил-2-оксазолина, вместе с тем аналогичный 11-бромундекановый эфир позволяет получить восьмилучевые звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины с количественным выходом [101].

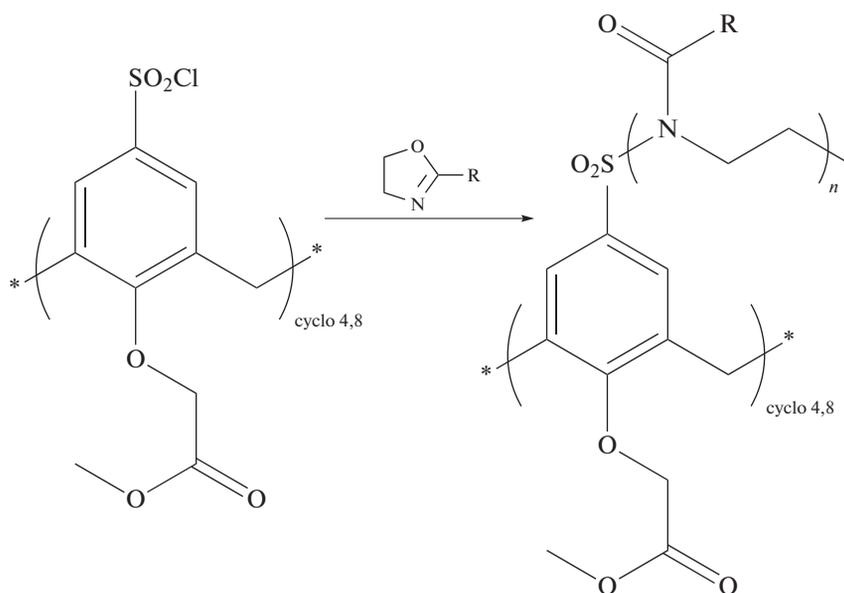
Производные каликс[4]-, каликс[8]-, а также триакаликс [4]арена широко использованы в качестве центра ветвления для синтеза звездообразных полиоксазолинов и полиоксазинов разнооб-

разного строения. Для синтеза полимеров с центральным каликсареновым центром ветвления, функционализированным по нижнему ободу, в нижний кольцевой обод соответствующих каликс[*n*]аренов вводились спейсеры с алкилбромидными и алкилсульфонилхлоридными иницирующими группами, позволяющими проводить катионную полимеризацию 2-алкил-2-оксазолинов с раскрытием цикла. Полученные инициаторы были использованы в синтезе звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов, с лучами гомо-, блок- и градиентных сополимеров 2-этил-2-оксазолина и 2-изопропил-2-оксазолина [102–104], а также поли-2-этил-5,6-дигидрооксазинов [105].

Методом селективной деструкции продемонстрировано, что структура звездообразных поли-

меров соответствует заявленной восьмилучевой (для полимеров с каликс[8]ареновым центром ветвления) или четырехлучевой (для полимеров с каликс[4]ареновым и тиакаликс[4]ареновым центром ветвления). При этом полимерные лучи характеризуются сравнительно узким молекулярно-массовым распределением $D = 1.4–1.5$, что подтверждает псевдоживой механизм протекания полимеризации.

Для получения звездообразных полиоксазолинов на основе каликсаренов, функционализированных по верхнему ободу, в качестве инициаторов полимеризации использовались *n*-хлорсульфонилкаликс[4, 8]арены, полученные прямым сульфохлорированием соответствующих макроциклов [90, 91, 106]:



При этом было показано [91, 107], что как ароматические, так и алифатические сульфонилгалогениды являются эффективными инициаторами катионной полимеризации оксазолинов, позволяющими проводить процесс в условиях отсутствия необратимого обрыва и получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последние достижения в области органической и полимерной химии создали широкий набор инструментов, который включает различные методы контролируемой “живой” ионной полимеризации, позволяющие синтезировать звездообразные макромолекулы с беспрецедентным контролем их структуры и молекулярно-массовых характеристик. Существующие и описанные в литературе подходы позволяют получать звездо-

образные макромолекулы с заданным числом лучей ($N = 3–8$), и хорошо контролируемой в диапазоне $10^2–10^4$ молекулярной массой полимерных лучей при сохранении узкого молекулярно-массового распределения ($D = 1.1–1.5$).

Тем не менее в настоящее время существует ряд проблем, ограничивающих применение метода ионной полимеризации с раскрытием цикла в синтезе звездообразных систем. Получение звездообразных полимеров со строго заданным числом лучей все еще остается нетривиальной задачей, требующей тщательного выбора иницирующей полимеризацию функциональных групп, подбора необходимых условий для полимеризации и разработки методик синтеза звездообразных полимеров с заданными параметрами.

Процессы создания звездообразных систем с большим числом лучей ($N > 8$) являются довольно трудоемкими из-за возникновения сильного

стерического фактора, а также необходимости получения центров ветвления с заданной конфигурацией функциональных групп, ответственных за формирование звездообразной структуры. Тем не менее такие разветвленные полимерные системы представляют значительный интерес в полимерной химии, вследствие чего должны предприниматься шаги по разработке методов получения таких систем.

Синтез звездообразных полимеров с высокомолекулярными лучами, масса которых превышает $(10-20) \times 10^3$, является также одним из приоритетных направлений для развития метода ионной полимеризации с раскрытием цикла. Полимерные объекты с такими параметрами описаны лишь в малом числе работ, что свидетельствует о наличии существенных ограничений по длине полимерных лучей в звездообразных молекулах.

Ионная полимеризация в настоящее время является наиболее перспективным методом синтеза биосовместимых и биodeградируемых макромолекул, в том числе стимул-чувствительных, что особенно важно для использования полимеров в биомедицинских приложениях. В дополнение к физико-химическим свойствам, обусловленным сильно разветвленной архитектурой, звездообразные полимеры дали возможность разработать новые функциональные материалы, применение которых в различных областях науки и техники увеличивается с каждым годом. Можно полагать, что в недалеком будущем звездообразные полимеры, полученные методами ионной полимеризации, будут играть все более важную роль в материаловедении, нанотехнологии и медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ в рамках государственной поддержки ведущих научных школ (грант № 14.W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsitsilianis C., Voulgaris D., Stepanek M., Podhajecka K., Prochazka K., Tuzar Z., Brown W.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 6868.
2. *Ishizu K., Ichimura A., Ono T.* // *Polymer*. 1998. V. 39. P. 2579.
3. *Tsitsilianis C., Alexandridis P., Lindman B.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 5979.
4. *Rougier A., Rauh D., Nazrieds G.* // *Proc. Electrochem. Soc. PV2003-17. Electrochromic Materials and Applications*. 2003. P. 176.
5. *Widawski G., Rawiso M., François B.* // *Nature*. 1994. V. 369. P. 378.
6. *François B., Ederle Y., Mathis C.* // *Synth. Met.* 1999. V. 103. P. 2362.
7. *Xu H., Erhardt R., Abetz V., Mueller A.H.E., Goedel W.A.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 6787.
8. *Beil J.B., Zimmerman S.C.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 778.
9. *Youk J.H., Park M.-K., Locklin J., Advincula R., Yang J., Mays J.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 2455.
10. *Nuyken O., Pask S.D.* // *Polymers*. 2013. V. 5. P. 361.
11. *Albertsson A.-C., Varma I.K.* // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. P. 1466.
12. *Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X.* // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 237.
13. *Wang Y.-C., Yuan Y.-Y., Du J.-Z., Yang X.-Z., Wang J.* // *Macromol. Biosci.* 2009. V. 9. P. 1154.
14. *Bellin I., Kelch S., Langer R., Lendlein A.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. A.* 2006. V. 103. P. 18043.
15. *Knight P.T., Lee K.M., Qin H., Mather P.T.* // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9. P. 2458.
16. *Dubois P., Coulembier O., Raquez J.M.* *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. Weinheim: Wiley, 2009.
17. *Brunelle D.J.* *Introduction in Ring-Opening Polymerization*. Munich: Hanser Publ., 1993.
18. *Kricheldorf H.R., Dunsing R.* // *Makromol. Chem.* 1986. V. 187. P. 1611.
19. *Jedliński Z., Walach W., Kurcok P., Adamus G.* // *Makromol. Chem.* 1991. V. 192. P. 2051.
20. *Ryner M., Stridsberg K., Albertsson A.-C., H. von Schenck, Svensson M.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 3877.
21. *Shibasaki Y., Sanada H., Yokoi M., Sanda F., Endo T.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4316.
22. *Cameron D.J.A., Shaver M.P.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 1761.
23. *Ren J.M., McKenzie T.G., Fu Q., Wong E.H.H., Xu J., An Z., Shanmugam S., Davis T.P., Boyer C., Qiao G.G.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 6743.
24. *Cama G., Mogosanu D.E., Houben A., Dubruel P.* *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers*. Cambridge: Woodhead Publ., 2017. P. 79.
25. *Hedrick J.L., Magbitang T., Connor E.F., Glauser T., Volksen W., Hawker C.J., Lee V.Y., Miller R.D.* // *Chemistry*. 2002. V. 8. P. 3308.
26. *Gou P., Zhu W., Shen Z.* // *Front. Chem. China*. 2008. V. 3. P. 330.
27. *Wang F., Bronich T.K., Kabanov A.V., Rauh R.D., Roovers J.* // *Bioconjugate Chem.* 2005. V. 16. P. 397.
28. *Baheti P., Gimello O., Bouilhac C., Lacroix-Desmazes P., Howdle S.M.* // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. P. 5594.
29. *Biela T., Duda A., Rode K., Pasch H.* // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 1851.
30. *Celik A., Kemikli N., Ozturuk R., Muftuoglu A.E., Yilmaz F.* // *React. Funct. Polym.* 2009. V. 69. P. 705.
31. *Xu J., Shi W.* // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5161.
32. *Hao Q., Li F., Li Q., Li Y., Jia L., Yang J., Fang A., Cao A.* // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. P. 2236.
33. *Li H., Zhao N., Ren C., Liu S., Li Z.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 7369.
34. *Sanda F., Sanada H., Shibasaki Y., Endo T.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 680.
35. *Oledzka E., Kaliszewska D., Sobczak M., Raczak A., Nickel P., Kolodziejcki W.* // *J. Biomater. Sci.* 2012. V. 23. P. 2039.

36. Xu J., Shi W. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5161.
37. Woodruff M.A., Hutmacher D.W. // *Progr. Polym. Sci.* 2010. V. 35. P. 1217.
38. Zhu K.J., Song B., Yang S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. P. 2151.
39. Kim E.S., Kim B.C., Kim S.H. // *Polym. Sci., Polym. Phys.* 2004. V. 42. P. 939.
40. Adeli M., Zarnegar Z., Kabiri R. // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 1921.
41. Gorzynski L., Chen J., Fraser C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 14956.
42. Fiore G.L., Klinkenberg J.L., Fraser C.L. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 9397.
43. Adeli M., Haag R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 5740.
44. Ni C., Zhu G., Zhu C., Yao B., Kumar D.N.T. // *Coll. Polym. Sci.* 2010. V. 288. P. 1193.
45. Kowalski A., Libiszowski J., Biela T., Cypriak M., Duda A., Penczek S. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 8170.
46. Lee S.H., Kim S.H., Han Y.K., Kim Y.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 973.
47. Wang L., Dong C.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 2226.
48. Lee J.S., Choo D.J., Kim S.H., Kim Y.H. // *Polymer*. 1998. V. 22. P. 880.
49. Zuh K.J., Song B., Yang S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. P. 2151.
50. Nicco A., Boucheron R.G. // *Eur. Polym. J.* 1970. V. 6. P. 1477.
51. Richards D.H., Eastmond G.C., Stewart M.J. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*. Boca Rotan: CRC Press, 1989.
52. Duda A., Penczek S. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 1636.
53. Лебедев Б.В., Мухина Н.Н., Кулагина Т.Г. // *Высокомолек. соед. А*. 1978. Т. 20. № 6. P. 1297.
54. Moody V., Needles H.L. *Major Fibers and Their Properties*. Norwich: Tufted Carpet, 2004.
55. Ma L., Deng L., Chen J. // *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 2014. V. 40. P. 845.
56. Sedlacek O., Monnery B.D., Filippov S.K., Hoogenboom R., Hruby M. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. P. 1648.
57. Gnanou Y., Lutz P., Rempp P. // *Makromol. Chem.* 1988. V. 189. P. 2885.
58. Comanita B., Noren B., Roovers J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 1069.
59. Lapienis G., Penczek S. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 6630.
60. Taton D., Saule M., Logan J., Duran R., Hou S., Chaikof E.L., Gnanou Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 1669.
61. Zhu W., Ling J., Shen Z. // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. P. 844.
62. Sunder A., Mulhaupt R., Frey H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 309.
63. Vairon J.-P., Spassky N. // *Cationic Polymerizations*. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 683.
64. Piotti M.E. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Pergamon Press, 2001.
65. P. Van Caeter, Goethals E.J. // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. V. 18. P. 393.
66. van Renterghem L.M., Goethals E.J., Du Prez F.E. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 528.
67. Oike H., Yoshioka Y., Kobayashi S., Nakashima M., Tezuka Y., Goethals E.J. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. P. 1185.
68. Rasolonjatovo B., Pitard B., Haudebourg T., Bennevault V., Guégan P. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 689.
69. Saegusa T., Hashimoto Y., Matsumoto S. // *Macromolecules*. 1971. V. 4. P. 1.
70. Parzuchowski P., Maminski M.L. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 222.
71. Guo Y.-M., Zou Y.-F., Pan C.-Y. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. P. 1094.
72. Sharma K., Zolotarskaya O.Yu., Wynne K.J., Yang H. // *J. Bioactive Comp. Polym.* 2012. V. 27. P. 525.
73. Gant T.G., Meyers A.I. // *Tetrahedron*. 1994. V. 50. P. 2297.
74. Tomalia D.A., Sheetz D.P. // *J. Polym. Sci. A*. 1966. V. 4. P. 2253.
75. Kagiya T., Narisawa S., Maeda T., Fukui K. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1966. V. 4. P. 441.
76. Seeliger W., Aufderhaar E., Diepers W., Feinauer R., Nehring R., Thier W., Hellmann H. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1966. V. 78. P. 875.
77. Bassiri T.G., Levy A.J., Litt M.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1967. V. 5. P. 871.
78. Kagiya T., Matsuda T. // *J. Macromol. Sci. A*. 1971. V. 5. P. 1265.
79. Saegusa T., Ikeda H., Fuji H. // *Polym. J.* 1972. V. 3. P. 176.
80. Hoogenboom R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 7978.
81. Cai G., Litt M. H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. P. 3603.
82. Kobayashi S., Uyama H., Narita Y. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 3232.
83. Chujo Y., Sada K., Kawasaki T., Saegusa T. // *Polym. J.* 1992. V. 24. P. 1301.
84. Chang J.Y., Ji H.J., Han M.J., Rhee S.B., Cheong S., Yoon M. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 1376.
85. Lamba J.J.S., Fraser C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 1801.
86. Jin R.-H., Motoyoshi K.-I. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 1999. V. 3. P. 60.
87. Hoogenboom R., Fijten M.W.M., Kickelbick G., Schubert U.S. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2010. V. 6. P. 773.
88. Plet L., Delecourt G., Hanafi M., Pantoustier N., Pembouong G., Midoux P., Bennevault V., Guegan P. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 122. P. 109323.
89. Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebiecka B., Dworak A. // *Polym. Int.* 2011. V. 60. P. 1001.
90. Blokhin A.N., Kirila T.Yu., Kozina N.D., Razina A.B., Filippov A.P., Ten'kovtsev A.V. // *Mendelev Commun.* 2022. V. 32. P. 247.
91. Blokhin A.N., Razina A.B., Bursian A.E., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. P. 52.

92. Kim K.-M., Ouchi Y., Chujo Y. // Polym. Bull. 2003. V. 49. P. 341.
93. Weberskirch R., Hettich R., Nuyken O., Schmaljohann D., Voit B. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. P. 863.
94. Adeli M., Kalantari M., Zarnega Z., Kabiri R. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 2756.
95. Brummelhuis N., Schlaad H. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1180.
96. Alvaradejo G.G., Nguyen H.V.-T., Harvey P., Gallagher N.M., Le D., Ottaviani M.F., Jasanoff A., Delaittre G., Johnson J.A. // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. P. 473.
97. Lambermont-Thijs H.M.L., Fijten M.W.M., Schubert U.S., Hoogenboom R. // Aust. J. Chem. 2011. V. 64. P. 1026.
98. Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // Eur. Polym. J. 2021. V. 156. P. 110637.
99. Rudolph T., Crotty S., Schubert U.S., Schacher F.H. // e-Polymers. 2015. V. 15. P. 227.
100. Stradman S., Pulkkinen P., Tenhu H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 3349.
101. Tenkovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I. // Polymer Science B. 2012. V. 54. P. 142.
102. Kurlykin M.P., Bursian A.E., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Fibre Chem. 2015. V. 47. P. 291.
103. Kirila T., Smirnova A., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // Coll. Polym. Sci. 2020. V. 298. P. 535.
104. Lezov A.A., Gubarev A.S., Podsevalnikova A.N., Senchukova A.S., Lebedeva E.V., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Nekrasova T.N., Andreeva L.N., Smyslov R. Yu., Gorshkova Yu.E., Kopitsa G.P., Rădulescu A., Pipich V., Tsvetkov N.V. // Coll. Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 285.
105. Kurlykin M.P., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 1. P. 51.
106. Blokhin A.N., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 307.
107. Blokhin A.N., Kurlykin M.P., Razina A.B., Dudkina M.M., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 4. P. 421.

УДК 541.64:547.244:546.27

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИКАРБОРАНСИЛОКСАНОВ

© 2022 г. В. А. Васнев^а, Г. Д. Маркова^{а,*}^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: mgaly@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

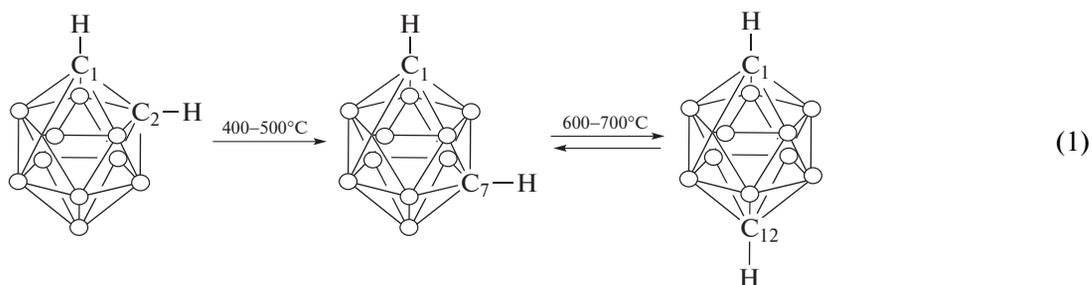
Рассмотрены результаты работ по синтезу и исследованию поликарборансилоксанов, опубликованные после 2000 г. Приведены данные, полученные при С- и В-замещении карборанового ядра. Оценены основные характеристики синтезированных полимеров, среди которых термические, механические и другие.

DOI: 10.31857/S2308114722700157

ВВЕДЕНИЕ

Поликарборансилоксаны – это элементоорганические полимеры, модифицированные в основной или боковой цепи карборановыми структурами. Полисилоксаны сами по себе обладают уникальными характеристиками, в частности достаточно высокой термической и термоокислительной стойкостью, устойчивостью к низким значениям температуры, проявляют биологическую инертность и т.д. Это позволяет использовать их в качестве различных материалов и изделий: эластомеров, каучуков, смол, лаков, масел, смазок и других. Полисилоксаны сохраняют свои

свойства в широком интервале температуры от –100 до 250°C. Однако для современной промышленности таких показателей уже недостаточно. Одним из перспективных направлений решения поставленных задач является введение карборанов в структуру полисилоксанов. В данном случае, это *клозо*-карборан, который представляет собой полный многогранник (икосаэдр) формулы $C_2B_{10}H_{12}$. Карбораны по расположению атомов углерода имеют три изомера: *орто*-, *мета*- и *пара*-. При высоких значениях температуры происходит последовательное превращение *орто*-изомера в *мета*- и *пара*-:



Начиная с 60-х годов XX века, был выполнен обширный цикл исследований по разработке методов синтеза различных карбораносодержащих мономеров и полимеров на их основе, изучен механизм химических превращений в полимерах, позволивший понять причины их термического своеобразия.

Карбораносодержащие полиамиды, сложные полиэферы, полиуретаны, полифосфазены, полисилоксаны, фенолформальдегидные и эпок-

сидные полимеры и прочие – чрезвычайно интересные классы полимеров со специфическими свойствами. Так называемые полимеры специального назначения, прежде всего в тех областях, где от материалов требуются повышенные термические характеристики.

В настоящее время среди указанных полимеров особое внимание уделяется кремнийорганическим карбораносодержащим соединениям, в

частности поликарборансилоксанам. Так, большую практическую ценность имеют поликарборансилоксаны, сочетающие термическую стойкость до 500°C с хорошей огнестойкостью. На их основе созданы клеевые композиции, способные длительно (до 2000 ч) работать при 600°C и выдерживать кратковременное воздействие температуры до 1200°C. Эти клеи предназначены для склеивания полупроводниковых материалов с металлами и силикатными стеклами. Поликарборансилоксаны используют и в качестве покрытий для проводов в конструкциях, подвергающихся облучению при высокой температуре. Одной из важнейших областей применения карборансилоксанов является получение термостойкой керамики. Также поликарборансилоксаны нашли широкое применение в качестве жидких фаз в газовой хроматографии для разделения кремнийорганических и органических веществ и для анализа циклических ароматических углеводородов в широком диапазоне температуры 20–450°C. Помимо карборансилоксановых жидкостей, интересно получение полимерных сеток с использованием карборансилоксанов, на основе которых можно создать резины с уникальным комплексом свойств.

Интерес к карборанам как модификаторам полисилоксанов был вызван несколькими причинами. Во-первых, карборановые структуры характеризуются высокой термической и термоокислительной стабильностью. Во-вторых, карборановое ядро служит акцептором электронов (сильная кислота Льюиса), которое способно образовывать стабильные комплексы с силоксановыми связями (основания Льюиса). В-третьих, объемная жесткая структура карборанового ядра уменьшает физическое взаимодействие между силоксановыми цепями, что также повышает стабильность последних.

Карборановые циклы могут быть включены в полисилоксаны как через атомы углерода, так и бора (соответственно С- и В-замещение). Для

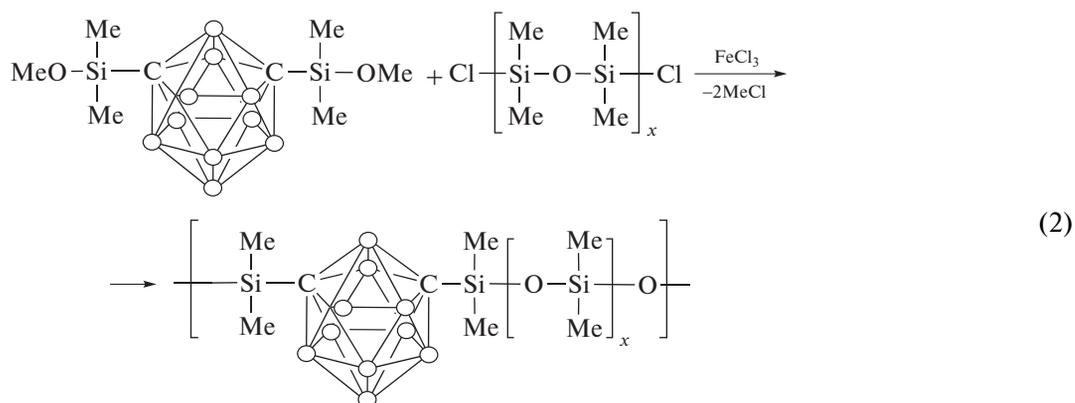
этой цели применяют различные методы полимерной химии – поликонденсацию, полимеризацию, полиприсоединение, полимераналогичные превращения и другие. В данном обзоре сопоставлены результаты синтеза поликарборансилоксанов, содержащих С- и В-замещенные карборановые ядра. Так как в этой области имеется достаточное количество монографий и обзоров [1–7], то будут рассмотрены результаты, полученные после 2000 г.

С-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОРАНЫ

Подавляющее большинство поликарборансилоксанов получено при С-замещении карборанов.

На основе *m*-карборансодержащих термопластов, содержащих силоксандиацетиленовые группы, синтезированы терморезактивные и керамические коксы [8]. В качестве исходных полимеров использованы полидиацетиленсилоксаны (I), полидиацетиленсилоксанкарбораны (II) и сополимеры III с содержанием звеньев I и II, равным 90 : 10. При отжиге образцов в течение 100 ч при 316°C на воздухе из II и III образуются хрупкие продукты с температурой стеклования выше 340°C, тогда как из II формируется прочный продукт с температурой стеклования ниже 94°C. При отжиге при 800°C у всех образцов выход кокса составляет 80%, но в случае II, наблюдается более плотный кокс. К сожалению, в статье не рассматриваются методы синтеза и свойства исходных структур I–III.

Интересные результаты исследования влияния *m*-карборановых групп на термическую стабильность полисилоксановых эластомеров приведены в работах [9, 10]. Эластомеры были синтезированы поликонденсацией *bis*-(диметилметоксисилил)-*m*-карборана с дихлордиметилсиланом или смеси дихлордиметилсилана с дихлорметилфенилсиланом в присутствии кислоты Льюиса (хлорида железа) в качестве катализатора:



Поли-*m*-карборансилоксан с диметилсильными группами показывает небольшую кристал-

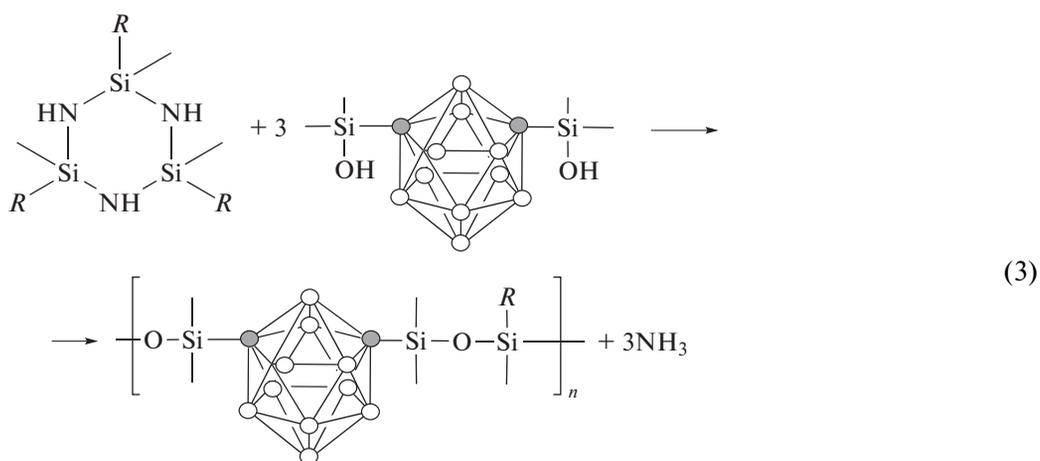
личность, тогда как полимеры с метилфенильными группами являются аморфными и обладают

хорошими эластичными свойствами. Дифференциально-термический анализ на воздухе показал, что поли-*m*-карборансилоксаны проявляют повышенную термическую стабильность по сравнению с обычным полисилоксаном. Данные ИК-спектров подтверждают целостность каркаса *m*-карборана при значениях температуры до 580°C. Данные ДТА в сочетании с инфракрасными исследованиями свидетельствуют об экзотермическом расщеплении фрагмента *m*-карборана при более высоких значениях температуры.

В развитии этого исследования поли-*m*-карборанилсилоксановые эластомеры, содержащие смесь диметил- и метил(фенил)-силильных звеньев, были подвергнуты термическому и радиационному воздействию: их нагревали на воздухе при повышенной температуре и подвергали γ -облучению от ^{60}Co источника [11, 12]. Для оценки деструкции полимеров использовался метод

спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{11}B в растворе и в твердом теле. Обнаружено, что дозы γ -облучения до 1 МГр вызывают лишь небольшое снижение свойств эластомера. Нагревание при температуре ниже 350°C также показало небольшое уменьшение подвижности цепей и сопутствующую потерю массы, измеренную с помощью ДСК. При температуре выше 350°C деструкция эластомера была более существенной. Выявлено, что целостность каркаса *m*-карборана и сегментарная динамика значительно понижаются при значениях температуры выше 580°C, что соответствует известной температуре перестройки каркаса для икосаэдрических карборанов.

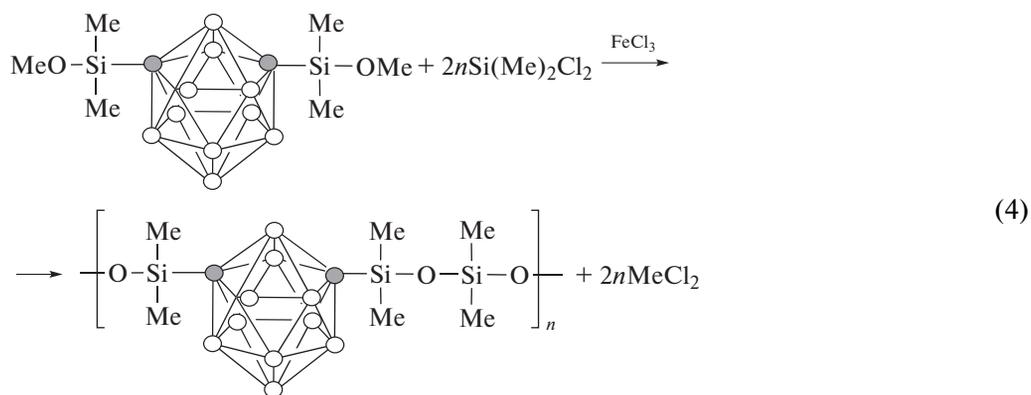
В работе [13] был разработан новый, удобный способ синтеза поликарборансилоксанов поликонденсацией 1,7-бис-(диметилгидроксил-силил)-*m*-карборана с циклосилазаном в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Полимеры с винильными группами при нагревании образуют сшитые структуры с высокой термической стабильностью. Так, выход кокса при нагревании на воздухе до 800°C и в азоте до 1000°C составляет более 83%. Обнаружено, что сшивание винильных групп способствует повы-

шению термической стабильности полимеров и сохранению целостности кокса.

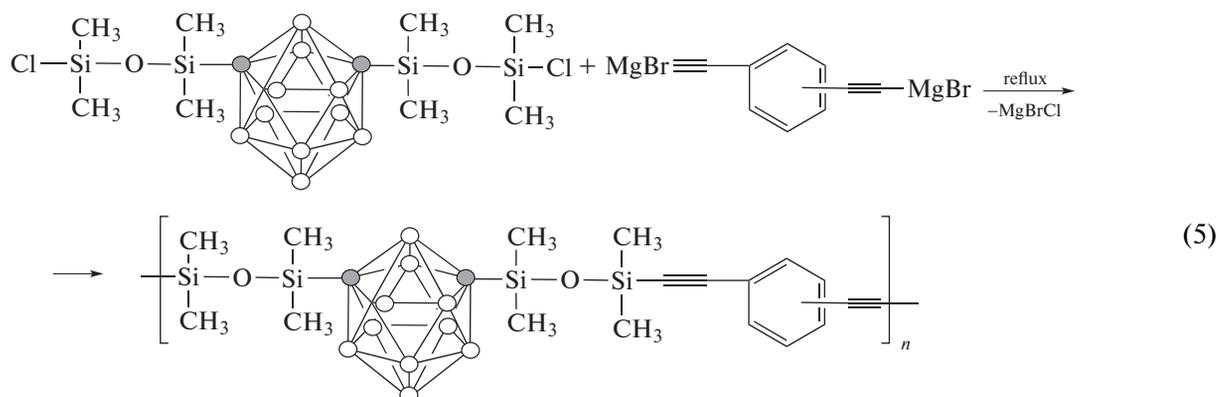
Впервые детально изучена кинетика поликонденсации в массе диметилметокси-*m*-карборана и дихлордиметилсилана в присутствии FeCl_3 [14]:



Путем мониторинга реакции полидиметилсилоксана с концевыми *метокси*-группами и дихлордиметилсилана с использованием метода спектроскопии ЯМР ^1H была найдена скорость определяющей стадии реакции. Энергия активации оказалась равной +43.6 кДж/моль. Образование электрофильных промежуточных соединений на первой стадии реакции было исследовано с помощью циклической вольтамперии. Показано, что, первоначальное предсказание обратимости первой стадии реакции оказалось неверным.

Об этом свидетельствует уменьшение нормализованного максимального пика окисления с увеличением скорости сканирования, что указывает на механизм химической реакции с переносом электронов.

Стабильные к термоокислительной деструкции поли-*m*-карборансилоксанарилацетилены (**IV**) были синтезированы поликонденсацией 1,7-*бис*-(хлортетраметилдисилоксил)-*m*-карборана с димагниевыми солями *m*-диэтинилбензола или *n*-диэтинилбензола [15]:

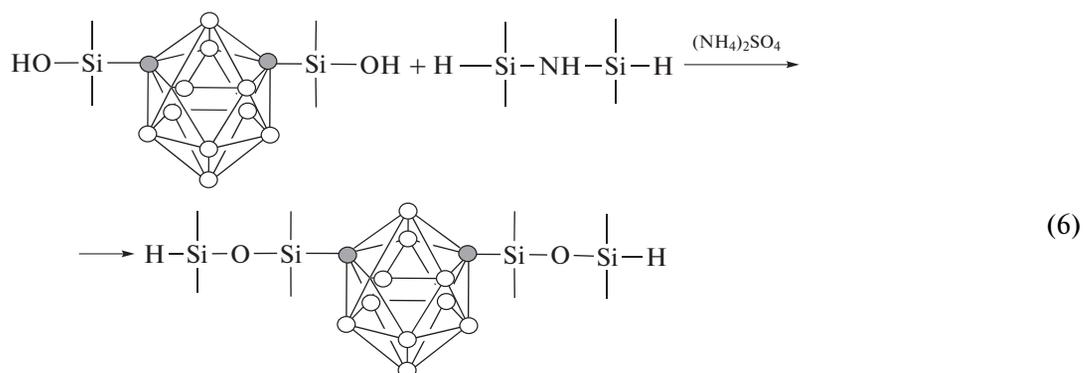


По данным методов ИК-Фурье, твердофазного ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si и PCA термическая обработка полимеров при температуре 500°C приводит к формированию полностью сшитого термоактивного материала в результате реакции циклоприсоединения с участием ацетиленовых и арильных функциональных групп и последующего образования мостиковых дисилилметиленовых связей. Рентгеноструктурный анализ показал, что терморезистивные материалы, полученные из *пара*-IV, обладают повышенной кристаллическостью по сравнению с таковой, полученной из *мета*-IV. Присутствие арильных групп в структуре IV увеличивает модули упругости и объема терморезистивных материалов по сравнению с таковыми на основе не содержащих *m*-карборан полисилоксанацетиленов. Диэлектрические исследования полученных

поли-*m*-карборансилоксанарилацетиленов выявили сегментарные пики релаксации выше их температуры стеклования, при этом *n*-производные демонстрируют более широкий пик с более низкой скоростью релаксации, чем *m*-изомеры.

Важные результаты были получены при изучении влияния карборановых групп на свойства элементоорганических клеев [16]. Показано, что модификация клеевых композиций *бис*-(гидрокси-метил)карбораном приводит к увеличению прочностных характеристик адгезивных композитов и их термостойкости при 400°C. К сожалению, в работе не указаны структуры использованных соединений.

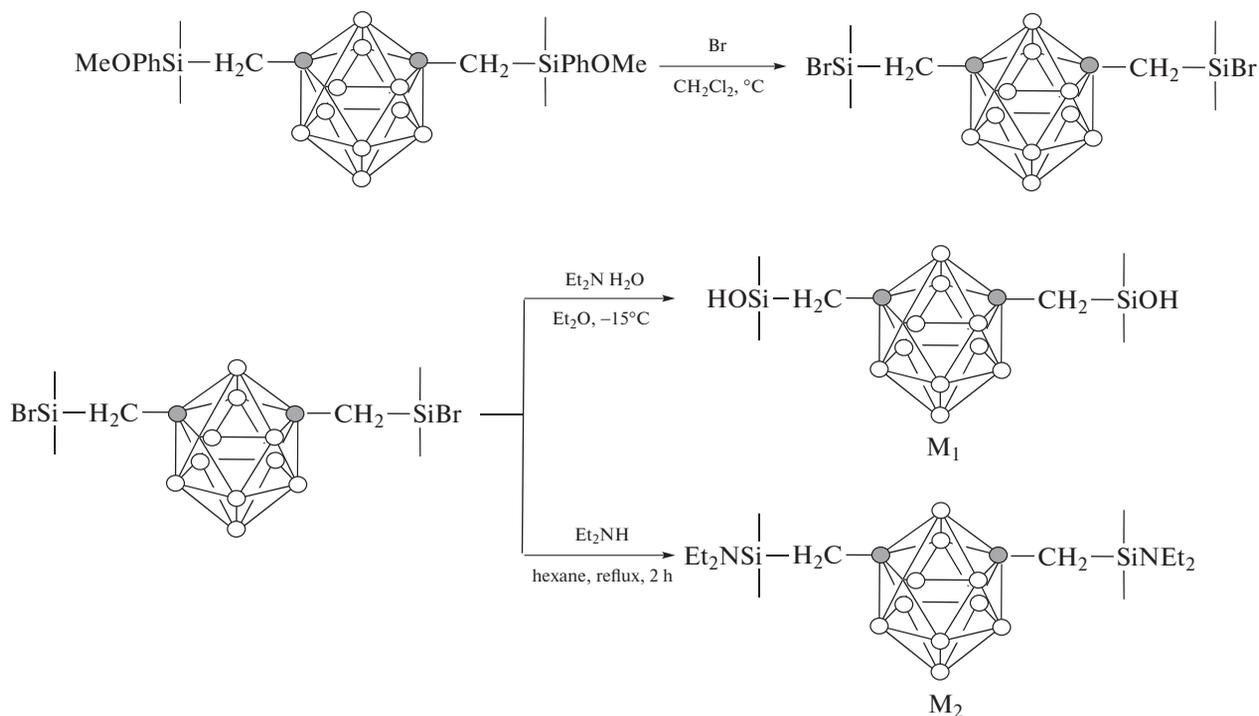
Карборановые жидкие силиконовые смолы без растворителей синтезированы реакцией гидросилилирования [17]:



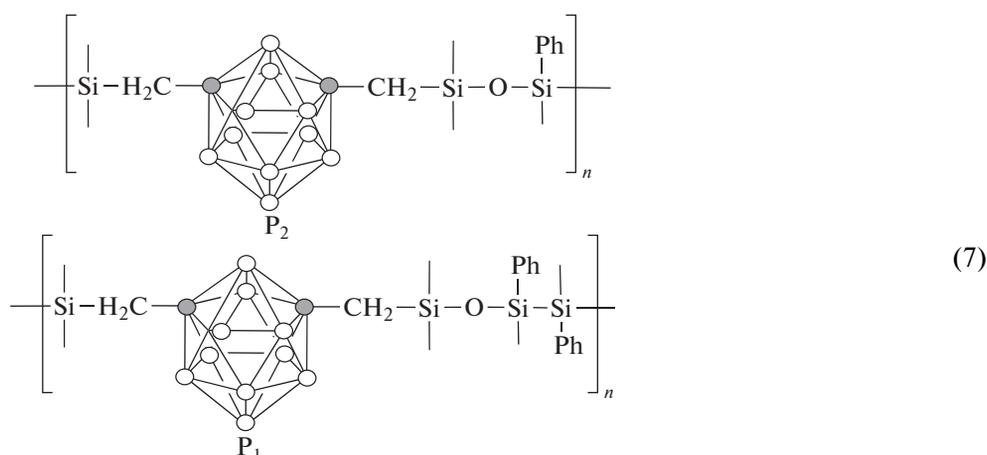
Структура и термические свойства силиконо-вых смол были охарактеризованы методами ЯМР, ИК-фурье, ДСК, ТГА и ДМА. Отвержденные силиконовые смолы, содержащие карборан, имели лучшую термостойкость и термоокислительную стабильность, чем их традиционные аналоги. Метод ДМА показал, что отвержденные силиконовые смолы имеют хорошие перспективы для применения в качестве демпфирующих материалов. Выявлено, что для карборансодержащей силиконовой смолы, приклеенной к нержавею-

щей стали, тест на прочность на сдвиг внахлест был выше, чем для традиционной силиконовой смолы. Найдено, что прочность сцепления адгезива повышается с увеличением содержания карборана.

Интересный подход представлен в работе [18], где авторы сначала разрабатывают эффективные и простые способы синтеза мономеров, а именно 1,7-бис-(гидроксил(диметил)силлилметил)-*m*-карборана (M_1) и 1,7-бис-[диэтиламино(диметил)силлилметил]-*m*-карборана (M_2):

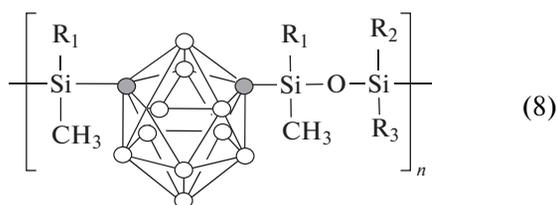


Поликонденсацией M_1 с диэтиламинометилфенилсианом M_4 или M_2 с 1,3-диметил-1,3-дифенил-силоксандиола (M_3) получают соответственно полимеры P_2 и P_1 :



Структура мономеров и полимеров была доказана методами ЯМР и ИК-фурье. Из смеси полимеров P_1 и P_2 , SiO_2 и полисилазана синтезированы эластомеры E_1 и E_2 . Результаты ДСК и ТГА продемонстрировали, что эти эластомеры по сравнению с полимерами P_1 и P_2 обладают лучшей термической и термоокислительной стабильностью с 5%-ной потерей массы при температуре выше 570, 650°C в азоте и 536, 730°C на воздухе. С помощью РСА и твердотельного ЯМР ^{29}Si показано, что на поверхности эластомеров карборан и органосилоксан постепенно окисляются до V_2O_5 и SiO_2 соответственно, а внутри образцов происходит расщепление связи $Si-Ph$, вызванное концевыми гидроксильными группами, что приводит к разветвлению цепи и замедлению доступа кислорода для внутреннего окисления.

Поли-*m*-карборансилоксаны заданной молекулярной массы с различными боковыми группами были синтезированы поликонденсацией *m*-карборансодержащих дисиланолов и бис-уреидосиланов [19]:

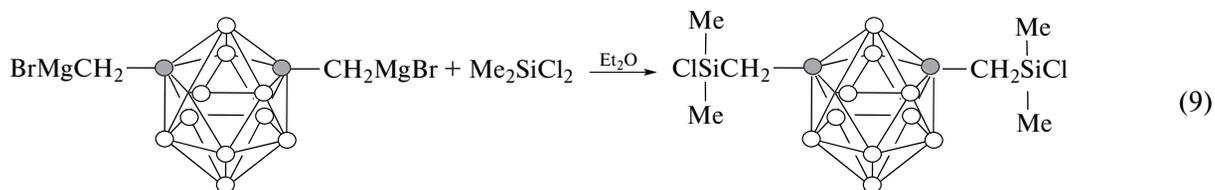


Метод ТГА показал, что термическая циклизация полисилоксанов в азоте значительно умень-

шается за счет карборановых ядер, поскольку силоксановые связи внутри основной цепи усилены индуктивным эффектом карборана. Результаты ДСК и ИК-фурье подтвердили, что как силоксановый блок, так и карборановые ядра окисляются при повышенной температуре на воздухе, что способствует превращению полимеров в смесь SiO_2 и V_2O_5 и высокому выходу кокса. Кроме того, электронный эффект боковых групп также влияет на разложение полисилоксанов, содержащих *m*-карборан. Температура начальной деструкции увеличивается с изменением природы заместителя в порядке: $CH_2CH_2CF_3 < CH_3 \approx Ph < CH=CH_2$.

Из приведенных выше структур поликарборансилоксанов следует, что все они содержат связь $C_{кб}-Si$, которая не отличается достаточно высокой термической и химической стабильностью [20]. Для устранения этого недостатка необходимо ввести метиленовую группу между атомом кремния и карборановым ядром, что придает стабильность образующейся связи $C_{кб}-CH_2-Si$ [21]. Для решения этой задачи были выполнены исследования реакций замещения *o*- и *m*-карборанов с различными производными силоксанов, результаты которых могут быть положены в основу синтеза новых мономеров и полимеров.

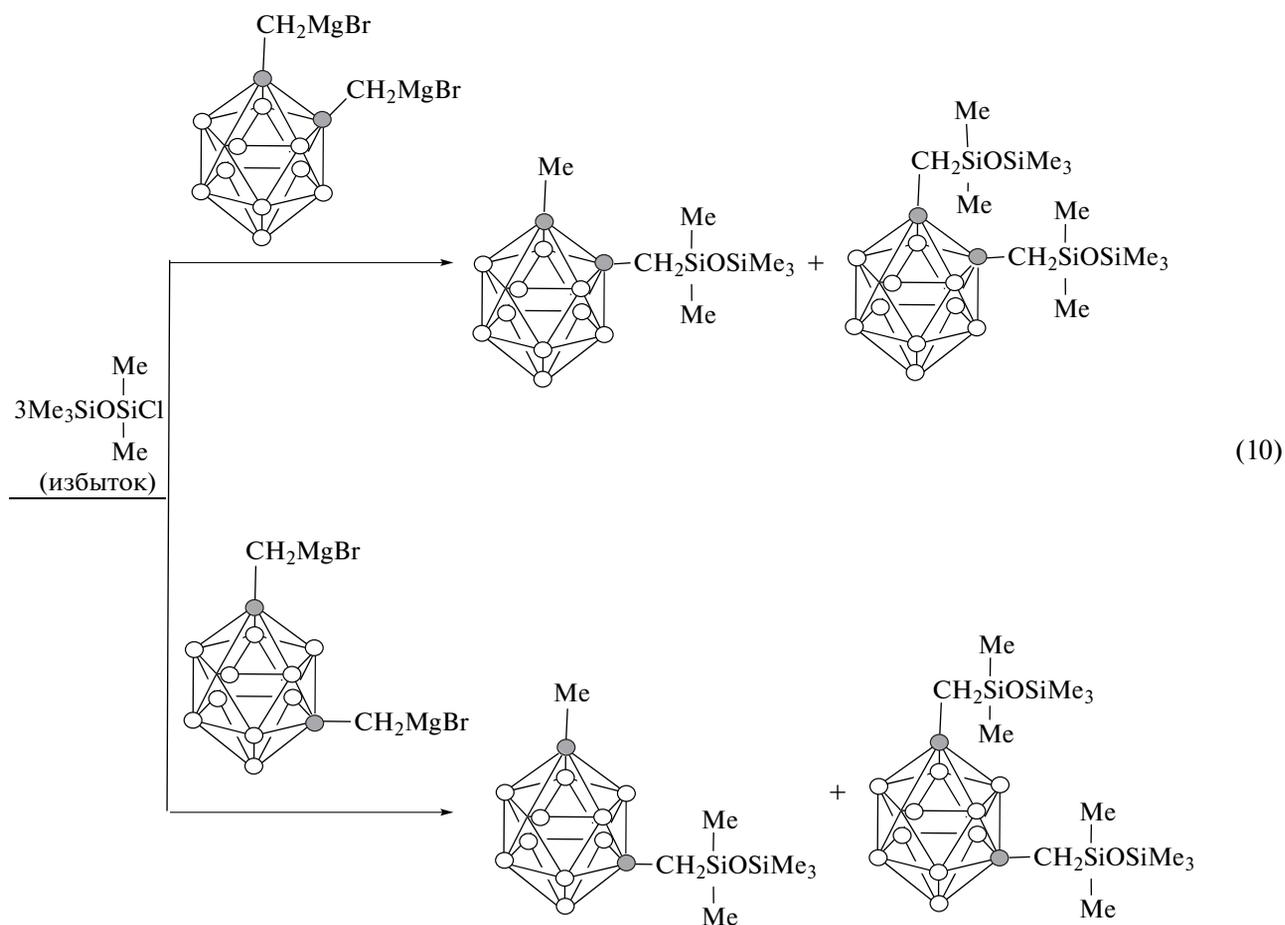
Впервые с использованием 1,7-бис-(галогидмагнийметил)-*m*-карборана разработан эффективный способ синтеза 1,7-бис-[хлор(диметил)-силлилметил]-*m*-карборана — прекурсора для получения поликарборансилоксанов [22]:



Следует отметить, что при взаимодействии 1,2-бис-(броммагнийметил)-*o*-карборана с четырехкратным избытком диметилдиметоксисилана образуется смесь из 1,2-бис-(метоксидиметилсиллилметил)-*o*-карборана и 1,2-(*o*-карборанилено)-4,6-бис-(диметилсиллил)-5-окса-циклогептана. В случае *m*-изомера в аналогичных условиях образуется только 1,7-бис-(метоксидиметилсиллилметил)-*m*-карборан [23].

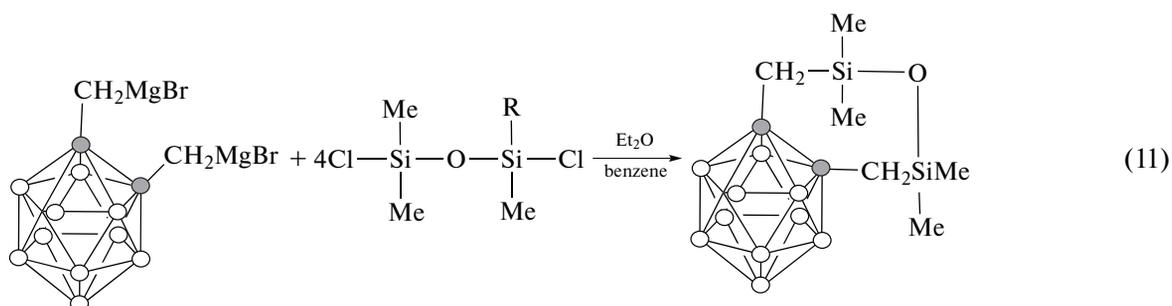
В развитии новых подходов использования реактива Гриньяра для синтеза алкоксисиллилметил-*o*-карборанов найдены оптимальные условия проведения реакции 1-броммагнийметил-*o*-карборана с алкоксисиланами [24].

Впервые получены карборанилметилсодержащие силоксаны из неизвестных ранее галогидмагнийметилкарборанов [25]:



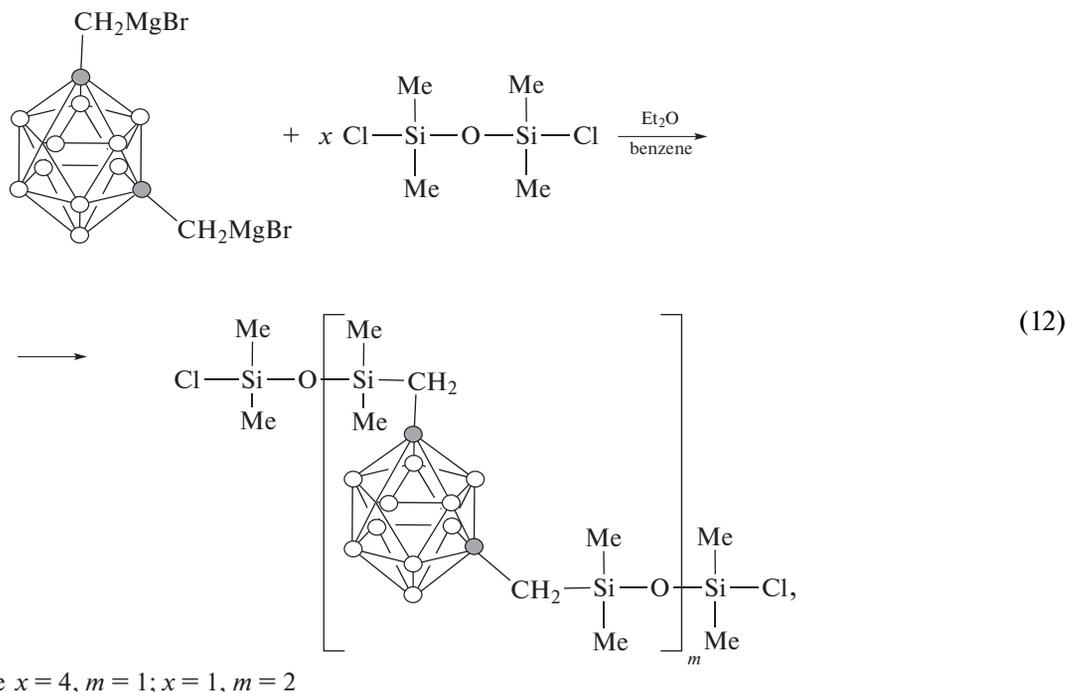
В случае реакции 1,2-бис-(броммагнийметил)-*o*-карборана с четырехкратным молярным избытком 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисулксана получен необычный резуль-

тат, так как в этом случае образуется только экзоциклическое соединение – 1,2-(*o*-карборанилено)-4,6-бис-(диметилсиль)-5-окса-циклогептан:



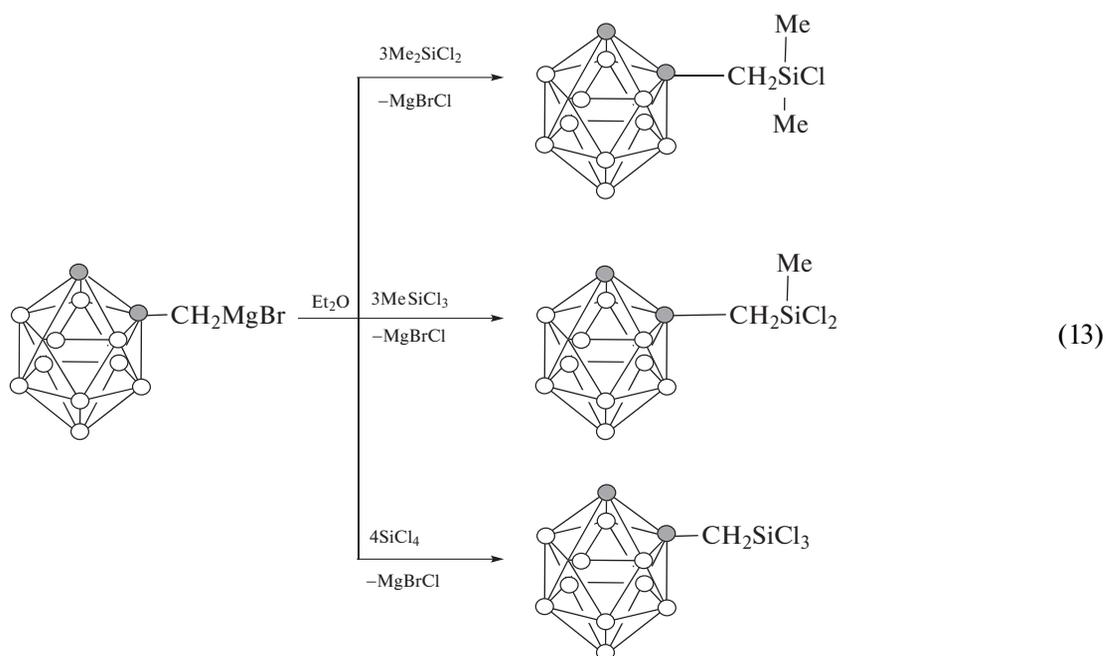
При взаимодействии 1,7-бис-(броммагнийметил)-*m*-карборана с 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисулксаном в зависимости от соотно-

шения реагентов образуется 1,7-бис-(хлор-1,1,3,3-тетраметилдисулксанилметил)-*m*-карборан или димер:



Новый подход для получения карборанилметил-силоксанов разработан на основе взаимодействия карборансодержащих реактивов Гриньяра с хлорсиланами [26, 27]. В частности, найдено, что при проведении реакции 1-броммагнийметил-*o*-карбо-

рана с избытком диметилдихлорсилана, метилтрихлорсилана и тетрахлорсилана образуются с выходом до 80% хлор(диметил)силилметил-*o*-карборан, 1-дихлор(метил)силилметил-*o*-карборан и 1-трихлорсилилметил-*o*-карборан соответственно:

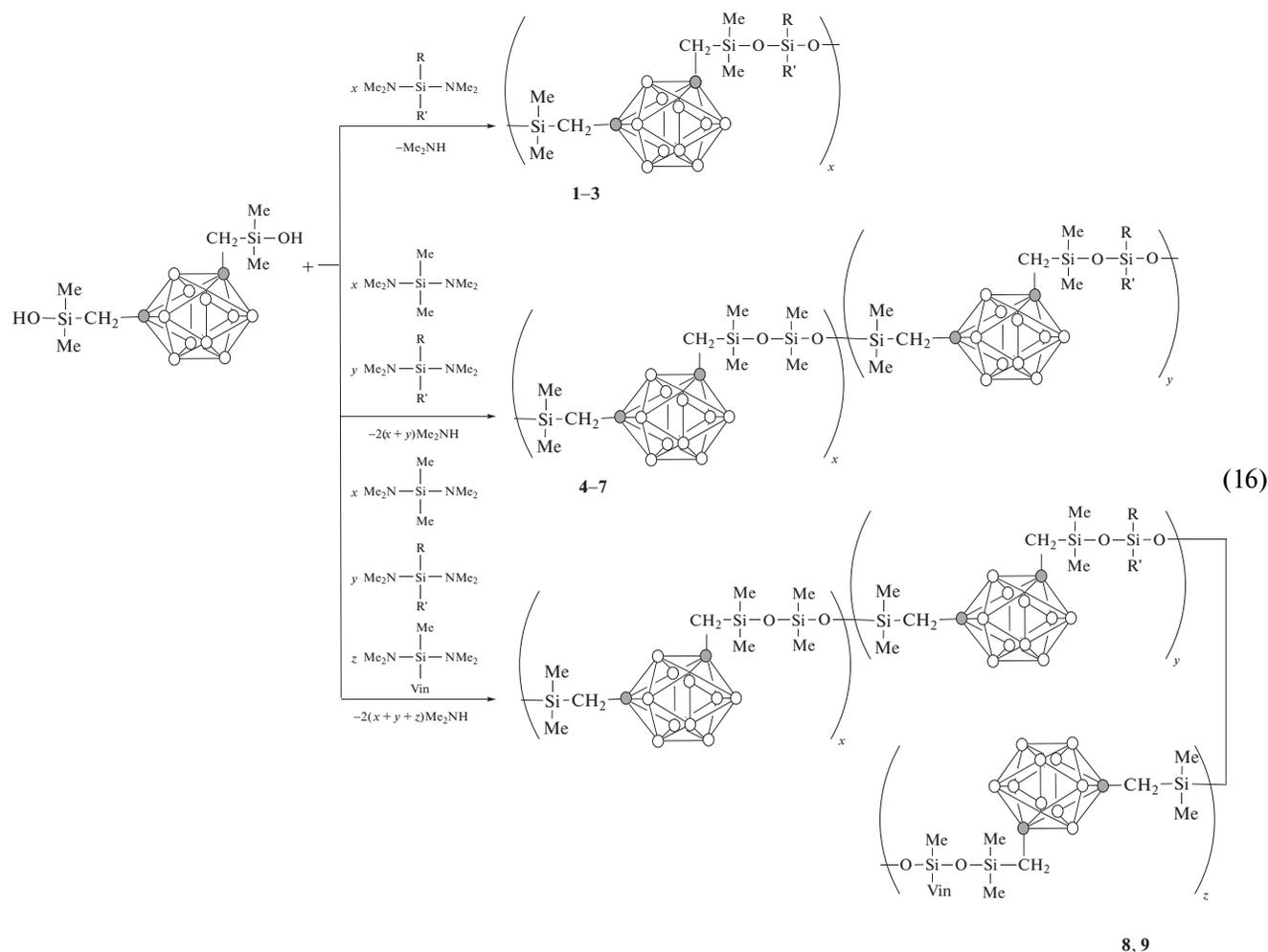


Результаты исследований по синтезу кремнийсодержащих карборановых структур открывают перспективу получения высокотермостой-

ких и химически стойких поликарборансилоксанов с группами $\text{C}_{\text{кб}}-\text{CH}_2-\text{Si}$.

полимеры и вулканизаты на их основе [29, 30]. Ниже показана поликонденсация 1,7-*бис*-[гидрокси(диме-

тил)силилметил]-*m*-карборана с *бис*-[(диметил)амино]диорганосиланами (*R*, *R'* и *x*, *y*, *z* см. в табл. 1):



Строение полимеров 1–9 подтверждено элементным анализом, ЯМР и ИК-спектроскопией. Они являются твердыми веществами, растворимыми в органических растворителях. Полимеры 2–9 отличаются высокой термостойкостью. Значения температуры начала их разложения и температуры, при которых отмечены максимальные потери массы, лежат в достаточно узких интервалах: в аргоне при 380–425 и 520–570°C; на воздухе при 350–380 и 435–570°C соответственно. На основе поликарборансилоксанов 8 и 9 получены термостойкие вулканизаты; наполненные SiO₂ они обладают высокими прочностными свойствами при значениях температуры от –40 до 300°C и устойчивы к воспламенению — их кислородный индекс достигает 65. Для сравнения, кислородный индекс вулканизата из промышленного низкотемпературного полидиметилсилоксанового каучука, содержащего 30 весовых частей диоксида кремния, составляет всего 37.

В-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОРАНЫ

Имеется большое количество публикаций, посвященных получению В-замещенных карборанов, в том числе по синтезу их функциональных производных [1, 31]. К сожалению, практически отсутствуют работы по полимерам, содержащим В-замещенные карбораны, в том числе по В-замещенным поликарборансилоксанам. Однако, начиная с 2016 г. стали появляться фундаментальные работы по этой тематике [32–34]. На первом этапе были синтезированы В-замещенные карбораны с моно- и дифункциональными группами: 9-аллил-*m*-карборан и 9,12-диаллил-*o*-карборан [32, 34], с помощью которых получены поликарборансилоксаны различной микроструктуры, содержащие карборан на концах цепи, в главной цепи в качестве боковых заместителей и в структуре силсесквиоксанов. Строение полимеров с различным расположением карборановых групп

Таблица 1. Состав, молекулярные массы и значения температуры стеклования полимеров 1–9

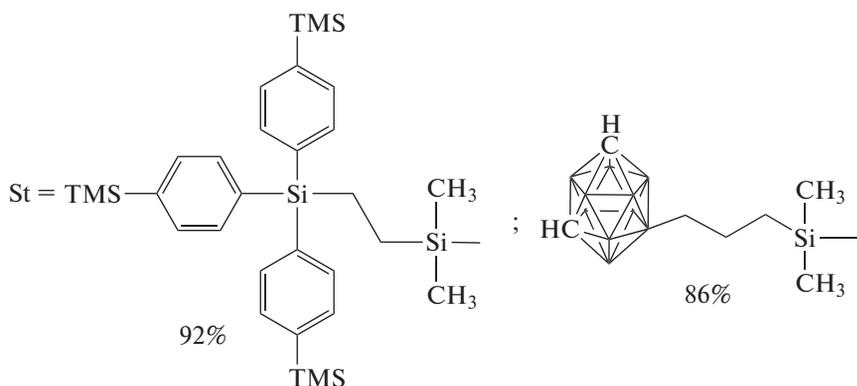
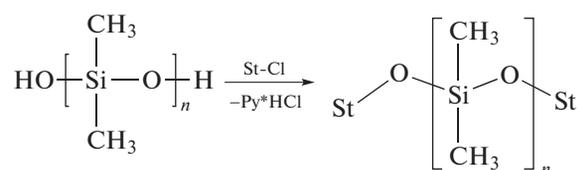
Образец, №	Брутто-формула	R	R'	Количество звеньев, мол. доли			$M_w \times 10^3$	$T_c, ^\circ\text{C}$
				x	y	z		
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Me	1	0	0	47	-50
2	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	1	0	0	137	-13
3	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	1	0	0	130	-35
4	$\text{C}_{11.85}\text{H}_{32/66}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	0.67	0.33	0	132	-38
5	$\text{C}_{13.35}\text{H}_{33.34}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	0.33	0.67	0	55	-23
6	$\text{C}_{12.40}\text{H}_{32.96}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	0.76	0.24	0	153	-33
7	$\text{C}_{13.3}\text{H}_{33.3}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	0.67	0.33	0	165	-26
8	$\text{C}_{11.62}\text{H}_{32.66}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	0.66	0.33	0.01	125	-38
9	$\text{C}_{13.27}\text{H}_{33.32}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	0.66	0.33	0.01	153	-25

Примечание. M_w определили методом светорассеяния в хлороформе.

в ПДМС было подтверждено методами ЯМР, ИКС и ГПХ.

Представляет интерес работа по оценке влияния концевых объемных карборанильных групп на физико-химические свойства ПДМС [32]. Для этой цели

синтезированы полидиметилсилоксаны с концевыми карборанильными группами, влияние которых было сопоставлено с объемными *трис*-(4-триметилсилил-фенил)силильными концевыми группами. Схема синтеза таких ПДМС приведена ниже:



(17)

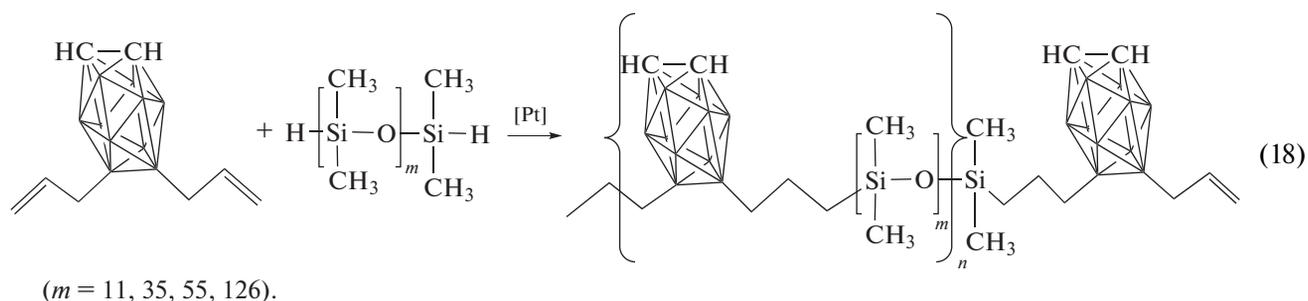
Введение объемных концевых групп в структуру ПДМС небольшой молекулярной массы

(7.0×10^3) подавляет кристаллизацию и повышает температуру стеклования. В случае ПДМС

бóльшей молекулярной массы (35.0×10^3) введение объемных концевых групп не влияет на его теплофизические и реологические свойства.

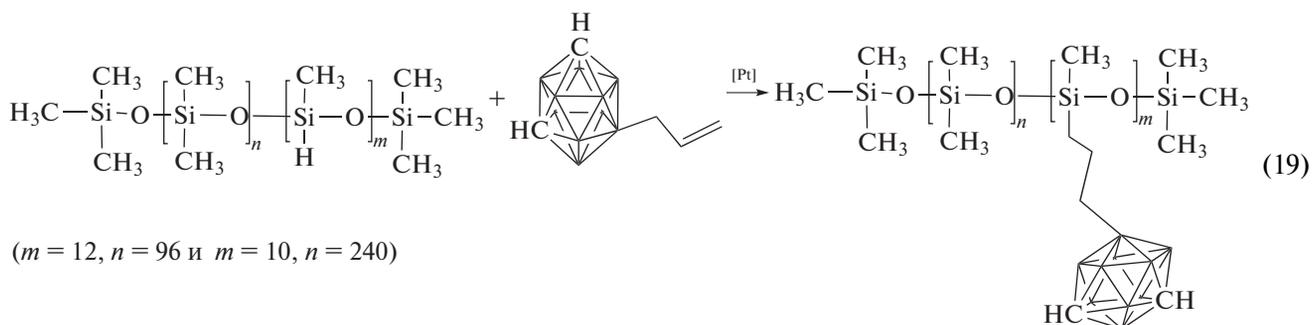
Для получения полимеров с карборановыми фрагментами в главной цепи сначала были

синтезированы диметилсилоксановые олигомеры с концевыми гидридными функциональными группами. Далее полученные олигомеры использовались в реакции гидросилилирования с 9,12-диаллил-*o*-карбораном в присутствии катализатора Карстеда:



В результате получены полимеры с карборановыми фрагментами в главной цепи и различной длиной силоксанового блока [34]. Установлено, что введение карборана подавляет кристаллизацию полимеров с молекулярной массой $(17.0-59.0) \times 10^3$ и числом звеньев в силоксановом блоке от 11 до 55. Можно предположить, что введение в силоксановую цепь объемных карборановых фрагментов влияет на подвижность главной цепи и препятствует упаковке макромолекул. Кристаллизация появляется лишь у полимера, содержащего 126 диметилсилоксановых звеньев. Реологическими исследованиями выявлено, что у полимеров вязкость не зависит от скорости сдвига, что характерно для ньютоновских жидкостей.

Для оценки влияния расположения карборана на свойства ПДМС получены поликарборансилоксаны с карборановыми ядрами в качестве боковых групп [34]. С этой целью на первой стадии равновесной катионной полимеризацией синтезированы полимеры с распределенными по цепи гидридными группами. На второй стадии реакцией гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда, полученных полимеров 9-аллил-*m*-карбораном, синтезированы поликарборансилоксаны с различной длиной цепи и разным содержанием карборановых фрагментов в виде боковых радикалов:



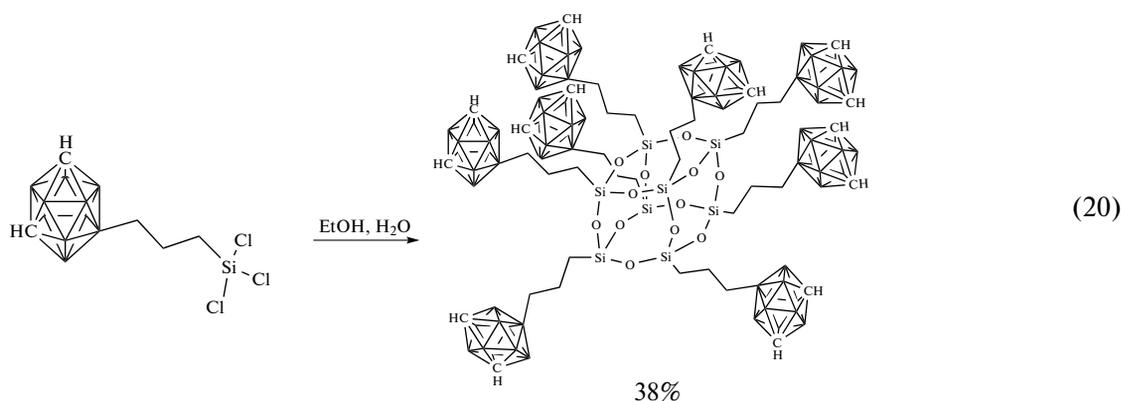
Введение карборана в виде привесок к диметилсилоксановой цепи подавляет кристаллизацию полимеров, которые являются ньютоновскими жидкостями. Интересно отметить, что у

всех полимеров с различным числом карборановых ядер не повышает термостойкость.

Заслуживает внимание работа по синтезу карборансодержащих органосилсесквиокса-

нов [33]. Одним из направлений был синтез трифункционального прекурсора – 9-γ-трихлорсиллпропил-*o*-карборана, который гидролизом с

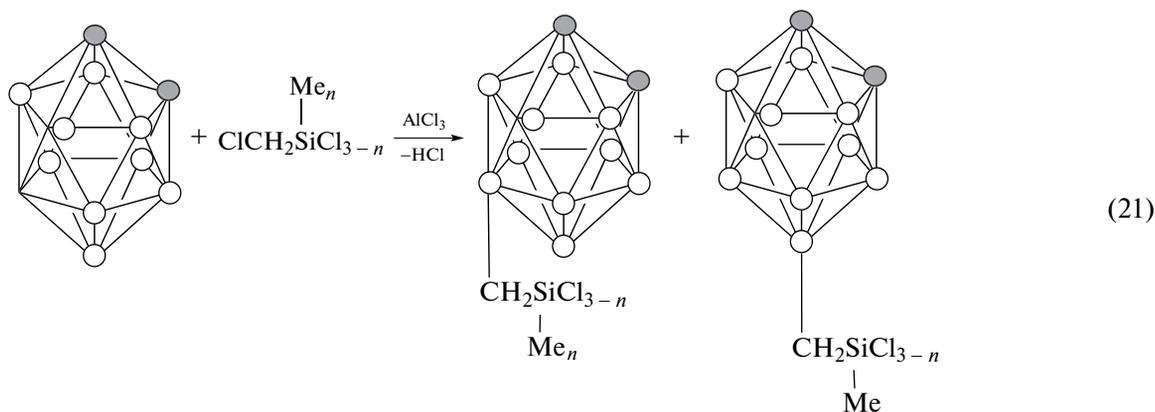
последующей конденсацией превращали в целевой октасилсесквиоксанный продукт с *клозо*-карборанильными заместителями:



Строение полученного соединения подтверждено элементным анализом, ЯМР, ИКС и масс-спектрометрией. Методом РСА установлена его молекулярная и кристаллическая структура. По данным ТГА силсесквиоксановое производное карборана обладает достаточно высокой температурой начала деструкции (около 400°C) с высоким выходом кокса (52%) при температуре 600°C. Полученный продукт может быть использован в качестве нанонаполнителя для получения термостойких композиционных материалов.

Будущее развитие В-замещенных поликарборансилосанов во многом зависит от работ по

синтезу новых В-замещенных мономеров с функциональными группами, способными участвовать в формировании полисилоксановых структур. К таким работам относится синтез В-[хлорсилл(органометил)-замещенных *o*-карборанов из хлорметил(орган)хлорсиланов и *o*-карборана в присутствии хлористого алюминия [35, 36]. Было найдено, что в условиях проведения реакции происходит монозамещение В–Н-атомов в карборановых ядрах с образованием изомеров В-хлор(орган)силлметил-*o*-карборанов при атомах 9(12) или 8(10) в приблизительно равном количестве:



Полученные по известным реакциям *o*-карбораны с хлорсиллными группами можно использовать для модификации полисилоксанов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что те преимущества, которые дает введение карборана в структуру полисилоксанов, привлекает внима-

ние исследователей к таким полимерам. Действительно, высокая термостойкость, хорошая огнестойкость, потенциальная защита от нейтронного облучения и другое – это уникальные качества, вызывающие большой прикладной интерес. Конечно, высокая стоимость карборана будет определять конкретные направления работ, способствующие дать наибольший эффект. Необходимо учитывать, что могут появиться новые возможно-

сти от введения карборана в структуру полимера. В частности, это может быть связано с химическими превращениями карборанового ядра, протекающими при повышенной температуре, что может привести в результате взаимодействия с полимерной матрицей к образованию новых высокотермостойких сетчатых структур. Это открывает перспективу использования небольшого количества карборана и его производных в качестве модификаторов полимерных материалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Acad. Press, 2016.
2. *Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И.* Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975.
3. *Peters E.K.* // J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.: Review section. 1984. V. 23. P. 28.
4. *Patel M., Swain A.C.* Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements / Eds. by A. Abd-El-Aziz, Ch. Carraher jr., Ch. Pittman jr., M. Zeldin. New York: Wiley, 2007. P. 77. V. 8.
5. *Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina A.M., Muzafarov A.M.* // J. INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 2. P. 71.
6. *Vinas C., Nunez R., Romero I., Teixidor F.* Smart Inorganic Polymers: Synthesis, Properties, and Emerging Applications in Materials and Life Sciences / Eds. by E. Hey-Hawkin, M. Hissler. New York: Wiley, 2019. P. 41.
7. *Jiaqi Sun, Muyao Gao, Lihua Zhao, Yangzhong Zhao, Tianhao Li, Re Chen, Xiao Hu, Liu He, Qing Huang, Ming Liu, Yajie Song* // React. Functional Polym. 2022. V. 173. P. 105213.
8. *Armistead J.P., Houser E.J., Son D.Y., Keller T.M.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V. 576. P. 93.
9. *Patel M., Swain A.C., Skinner A.S., Mallinson L.G., Hayes G.F.* // Macromol. Symp. 2003. V. 202. P. 47.
10. *Patel M., Swain A.C.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 83. P. 539.
11. *Swain A.C., Patel M., Murphy J.J.* // Mater. Res. Symp. Proc. 2005. V. 851. № 8.7.1.-7.5.
12. *Patel M., Swain A.C., Cunningham J.L., Maxwell R.S., Chinn S.C.* // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 548.
13. *Zhanga X., Konga L., Daia L., Zhanga X., Wang Q., Tana Y., Zhanga Z.* // Polymer. 2011. V. 52. P. 4777.
14. *Apedaile A., Liggat J., Parkinson J., Nikiforidis G., Ber-louis L., Patel M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. P. 2601.
15. *Kolel-Veetil M.K., Dominguez D.D., Klug Ch.A., Fears K.P., Qadri S.B., Fragiadakis D., Keller T.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 2638.
16. *Petrova P., Lukina N.F., Kotova E.V.* // J. Polym. Sci. D. 2014. V. 7. № 2. P. 89.
17. *Xie J., Sun H., Zhang X., Xie Z., Zhang Z.* // J. Phosph. Sulf. Silicon Related Elements. 2015. V. 190. № 3. P. 277.
18. *Lou P., Zhang X., Liu B., Gao X., Zhang Z., Xie Z.* // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 144. P. 304.
19. *Yang X., Zhao Y., Wang C., Zhang X., Jiang S., Yafei L jr.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 250. P. 012009.
20. *Андреанов К.А., Астапов Б.А.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1357.
21. *Kalinin V.N., Izmaylov B.A., Kazantzev A.A., Myakushev V.D., Zhdanov A.A., Zakharkin L.I.* // J. Organomet. Chem. 1981. V. 216. P. 295.
22. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 475.
23. *Izmaylov B.A., Bai J.P., Vasnev V.A., Markova G.D.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867 P. 220.
24. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // J. INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 2. P. 25.
25. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Dokl. Chem. 2019. V. 486. Part 1. P. 119.
26. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 2. P. 194.
27. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Russ. Chem. Bul. 2019. V. 68. № 1. P. 1.
28. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 6. P. 1130.
29. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Dokl. Chem. 2019. V. 488. № 2. P. 249.
30. *Izmailov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 176.
31. *Bregadze V.I.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 208.
32. *Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Boldyrev K.L., Shchegolikhina O.I., Kalinin V.N., Muzafarov A.M.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 524.
33. *Anisimov A.A., Ol'shevskaya V.A., Novikov R.A., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Kalinin V.N., Muzafarov A.M.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 822. P. 1.
34. *Анисимов А.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2017.
35. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Dokl. Chem. 2020. V. 492. № 1. P. 71.
36. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 1. P. 130.

УДК 541.64:539.199

САМООРГАНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИФЛУОРЕНА С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ЭТАНОЛЕ И ВОДЕ

© 2022 г. М. А. Симонова^{а,*}, Д. М. Ильгач^а, К. И. Каскевич^а, М. И. Непомнящая^а,
Л. С. Литвинова^а, А. П. Филиппов^а, А. В. Якиманский^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

* e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Методом радикальной полимеризации с переносом атома синтезированы привитые сополимеры, основной цепью которых служил полифлуорен, а боковыми цепями поли-*трет*-бутилметакрилат и полиметакриловая кислота. Поведение синтезированных щеток в растворах в хлороформе, этаноле и в воде изучено методами молекулярной гидродинамики и оптики. Привитые сополимеры характеризуются высокой плотностью прививки. Щетки с боковыми цепями полиметакриловой кислоты образуют унимолекулярные мицеллы, способные инкапсулировать куркумин в водных растворах. Плотность прививки боковых цепей влияет на свойства комплексов щеток с куркумином.

DOI: 10.31857/S2308114722700145

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы синтеза позволяют получать привитые сополимеры с заданной молекулярной архитектурой и молекулярной массой. Отдельный интерес представляют амфифильные полимерные щетки, основная и боковые цепи которых сильно различаются по сродству к растворителю [1–8]. При получении таких щеток можно в широких пределах варьировать химическое строение компонентов, а также структурные параметры, такие как длина основной и боковых цепей, плотность прививки последних, что является объектом пристального внимания ученых как при отработке методов синтеза, так и при исследовании образующихся в растворе моно- и надмолекулярных структур.

Ранее были получены и исследованы полимерные щетки с основной полиимидной цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата [9–11] и полиметакриловой кислоты (ПМАК) [4, 12]. Показано, что амфифильные полимерные щетки с боковыми цепями ПМАК могут использоваться в медицине, поскольку, например, способны образовывать мицеллы с инкапсулированным люминофором для фотодинамической терапии рака [12].

Особое внимание привлекают полимерные щетки с основной сопряженной цепью, которая обладает таким полезным свойством, как люми-

несценция. В таких щетках в качестве основной цепи используются полипарафенилен, политиофен и полифлуорен (ПФ) [13, 14]. Последний характеризуется синей люминесценцией с высокими значениями квантового выхода. С помощью коммерчески доступных люминофоров можно управлять флуоресценцией, вводя их в состав полифлуореновой цепи [15–17]. Легкость модифицирования положения С9 флуорена позволяет получать мономеры для дальнейшего синтеза молекулярных щеток. Материалы на основе люминесцирующих полимерных щеток находят применение в разных областях, например, в качестве сенсоров и покрытий для электролюминесценции [18–23].

Активное исследование полифлуореновых щеток связано с их перспективами в медицине и биотехнологии, в частности для направленной доставки лекарств и диагностики различных заболеваний [24–31]. Однако для применения в биомедицине требуется хорошая растворимость в воде, что достигается путем синтеза амфифильных полимерных щеток с гидрофильными боковыми цепями. Кроме того, растворимость в воде может быть обеспечена созданием надмолекулярных структур, таких как мицеллы, везикулы, полимерные наночастицы и т.п. [32–34]. Известно, что на конформацию молекулярных щеток в растворе влияет плотность прививки боковых цепей,

их длина, природа и селективность растворителя. Благодаря высокой плотности прививки боковых цепей щетки склонны в селективных растворителях к образованию мономолекулярных мицелл (конформационным перестройкам на молекулярном уровне), а не больших агрегатов — надмолекулярных структур [35–37]. Способность молекулярных щеток к мицеллообразованию позволяет получать на их основе наноконтейнеры для инкапсулирования гидрофобных лекарств [12, 25, 27, 38, 39].

Для полимерных щеток, плохо растворяющихся в воде, существует метод получения мицелл, заключающийся в том, чтобы растворить полимер в хорошем растворителе и добавить раствор к деионизованной воде. Например, в работе [30], полимерную щетку растворяли в ТГФ, выливали раствор в воду и выдерживали на воздухе для избавления от органического растворителя.

В работе [25] были получены щетки с основной цепью поли(флуорен-*альт*-(4,7-*бис*-(гексилтиен)-2,1,3-бензотиадиазол))а и боковыми цепями поликапролактон-*блок*-полиолиго(этиленгликоль)метакрилат метиловый эфир. Они обладали флуоресценцией в ближней инфракрасной области и могли образовывать мицеллы с инкапсулированным внутрь доксорубицином. Такое сочетание свойств дало возможность создать материалы, потенциально применимые в тераностике. Размер и морфологию унимолекулярных мицелл изменяли путем варьирования длины боковых цепей. Присутствие в полимерной щетке гидрофобного блока позволяло увеличить фотостабильность в водной среде и обеспечить более эффективную загрузку лекарства.

Используется также стратегия тандемной доставки малых интерферирующих РНК и апконверсионных наночастиц фотодинамической терапии с помощью нанокомпозигов [40]. Данные наночастицы были стабилизированы оболочкой из полимерной щетки с цвиттер-ионными боковыми цепями кватернизованного поли-диметиламиноэтилметакрилата. В работе [27] также были получены нанокомпозигов для тандемной доставки лекарств фотодинамической терапии, которые состояли из рН-чувствительной оболочки, пролекарства, светочувствительного агента и полифлуореновой молекулярной щетки с кватернизованными пропансульфатом боковыми цепями полидиметиламиноэтилметакрилата, придающими композиту растворимость в воде за счет образования цвиттер-ионного сопряженного полиэлектролита.

В зависимости от типа доставляемого вещества могут быть применены различные методы его инкапсулирования в полимерные системы, например наноосаждение, эмульсионная диффузия, распылительная сушка, ионное гелеобразо-

вание и другие [41]. Для доставки доксорубицина использовали метод рН градиента [42], при инкапсулировании галоперидола в сополимер — метод эмульгирования путем обработки ультразвуком для выпаривания растворителя [43].

Солюбилизирующую способность полимерных систем можно оценить с помощью модельного вещества куркумина [44]. Несмотря на фармакологическую активность потенциального лекарства, куркумин имеет ряд недостатков: нерастворимость в воде, низкая биодоступность и быстрый метаболизм. Для преодоления этих недостатков куркумин инкапсулируют в полимерные мицеллы [45, 46]. В работе [47] методом мембранной гидратации были получены мицеллы из термочувствительных щеткоподобных триблок-сополимеров с инкапсулированным куркумином. Мицеллы получали также путем растворения амфифильного блок-сополимера и куркумина в ДМФА [48]. К раствору в ДМФА медленно добавляли деионизованную воду при непрерывном перемешивании, после чего подвергали диализу. С помощью амфифильного *n*-сульфонато-каликс [4]арен-О-гексилового эфира была увеличена растворимость и уменьшена скорость деградации куркумина в воде [49]. Изучена загрузка куркумина в производное карбоксиметилхитозана [50]. Наночастицы получали путем ионотропного гелеобразования. При перемешивании растворяли карбоксиметилхитозан в деионизованной воде, в раствор по каплям вводили раствор куркумина в этаноле, после чего добавляли трифосфат натрия и перемешивали, что приводило к образованию наночастиц. Для солюбилизации куркумина также могут быть использованы полимерные щетки. Нагруженные наноконтейнеры на основе поликапролактон-*прив*-олигокаррагинана получают испарением ацетона [51]. Методом динамического рассеяния света зафиксировано небольшое уменьшение размера наночастиц по сравнению с пустыми мицеллами, обусловленное, вероятно, высоким сродством гидрофобного ядра полимерной щетки и гидрофобного лекарства. Сравнение спектров флуоресценции свободного куркумина и нагруженных им мицелл показало, что происходит смещение максимума эмиссии с 558 до 517 нм.

В нашей предыдущей работе [52] были исследованы полифлуореновые полимерные щетки с боковыми цепями ПМАК, обладающие сравнительно высокой степенью функционализации — 75%. Щетки были получены радикальной полимеризацией с переносом атома (ATRP) и полимеризацией с активатором, генерируемым переносом электрона, (AGET ATRP) *трет*-бутилметакрилата на полифлуореновом многофункциональном макроинициаторе с последующим протонолизом *трет*-бутильных групп. Показано, что благодаря своей амфифильной природе щетки могут формировать мицеллы, состоящие из 2 или 10 макро-

молекул, которые сохраняются и при инъектировании в воду.

Цель настоящей работы – синтез амфифильных полифлуореновых щеток с плотностью прививки боковых цепей, приближающейся к 100%, а также сопоставление характеристик мицелл на основе щеток с разной степенью прививки боковых цепей в разных растворителях (спирт, вода) и мицелл с включенным куркумином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования

В работе использовали 2-бромизобутироил бромид (98%, “Acros Organics”), KI (99%, “Acros Organics”), CuCl₂ (99%, “Acros Organics”), 4,4'-динонил-2,2'-бипиридил (**dNbp**, 97%, “Sigma-Aldrich”), 2-этилгексаноат олова (II) (Sn(EH)₂, 95%, “Alfa-Aesar”), куркумин (98%, “Sigma-Aldrich”). Анизол (99%, “Sigma-Aldrich”) перегоняли над натрием дважды. Тетрагидрофуран (99%, “Вектон”) перегоняли над гидридом кальция, *трет*-бутил метакрилат (**ТБМА**, 98%, “Sigma-Aldrich”) – под вакуумом. Метанол (98%, “Вектон”), триэтиламин (99%, “Sigma-Aldrich”), хлористый метилен (98%, “Вектон”), трифторуксусную кислоту (99%, “Sigma-Aldrich”) применяли без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР записывали на приборе “Bruker AVANCE-400 SB” (400 МГц), спектры поглощения в видимой УФ-области – на спектрофотометре “Shimadzu UV-1900”, спектры фотолюминесценции – на спектрофлуориметре “Shimadzu RF-6000”. Кинетику реакции изучали с помощью газового хроматографа “Shimadzu GC-2010Plus”. ИК-фурье-спектры регистрировали на приборе “Shimadzu IRAffinity-1S” с приставкой “Quest single ATR” (Specac), диапазон частот 7800–400 см⁻¹.

Средневесовую молекулярную массу M_w и полидисперсность D полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе “Agilent Technologies 1260 Infinity” (Мультидетекторная система GPC/SEC Agilent 1260 Infinity), оснащенный тремя детекторами: рефрактометрическим (DRI, длина волны лазера 660 нм), вискозиметрическим (VS) и светорассеивающим (LS, углы рэлеевского рассеяния 15° и 90°; длина волны/мощность лазера: 660 нм/50 МВт). Установка включала набор хроматографических колонок, соединенных последовательно: предколонку PLgel 5 мкм Guard размером 50 × 7.5 мм и две колонки Agilent Technologies PLgel 5 мкм MIXED-C размером 300 × 7.5 мм. Температура детекторов и колонок составляла 40°C. Подвижной фазой служил ТГФ, перегнанный над КОН и стабилизированный 2,6-ди-*трет*-бутилгидрокситолуолом (0.02%); скорость элюирования 1.0 мл/мин. Концентрация

введенного образца не превышала 2 мг/мл. Объем образца был равен 100 мкл.

Синтез макроинициатора (МИ-2)

В 24 мл сухого ТГФ растворяли 0.470 г поли[(9,9'-*бис*-(3-гидроксипропил)-флуорен)-*альт*-(9,9'-диоктилфлуорена)] (ранее получен по методике [52]), затем добавляли 1.41 мл (10.1 ммоль) триэтиламина и 20 мг иодида калия. Реакционную массу перемешивали в атмосфере аргона, охлаждая на ледяной бане. Далее прибавляли по каплям 0.94 мл (7.6 ммоль) 2-бромизобутирил бромида, после чего реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 ч. После окончания реакции смесь фильтровали от соли, отгоняли растворитель и высаждали в метиловый спирт. Для пересадки полимера его растворяли в 3–4 мл ТГФ и медленно прикапывали раствор в 50 мл метанола, активно перемешивая. Осажденный продукт снова фильтровали на фильтре Шотта, промывая метанолом, а затем сушили в вакууме при 50°C. Полимер был охарактеризован методом ГПХ в ТГФ ($M_n = 21030$, $D = 1.5$) и тройным ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ) 8.13–7.51 (уш., 12H, Ar H), 4.04 (уш., $J = 5.9$ Гц, 4H, 2CH₂), 2.43–2.03 (уш., 8H, 4CH₂), 1.88 (с, 12H, 4CH₃), 1.31–1.01 (м, 28H, 14CH₂), 0.96–0.71 (м, 6H, 2CH₃).

Было найдено, что добавление небольшого количества иодида калия при получении мультицентрового макроинициатора приводит к увеличению степени функционализации с 75% (макроинициатор МИ-1 [52]) до 92% (МИ-2, настоящая работа). Степень функционализации макроинициатора – мольную долю прореагировавших гидроксильных групп определяли методом ЯМР ¹H, измеряя соотношения интегральных интенсивностей ароматических протонов и протонов бромэфирных групп (рис. 1). Добавление KI, вероятно, приводит к галогенообмену, и равновесие смещается в сторону образования продукта реакции, так как I⁻ является лучшей уходящей группой, чем Br⁻. В табл. 1 представлены характеристики полученного ранее и нового мультицентровых макроинициаторов – МИ-1 и МИ-2 соответственно.

Синтез щеток полифлуорен–прив–поли-*трет*-бутилметакрилат (ПФ–ПБМА) по механизму ATRP AGET

В колбу Шленка вводили МИ-2 (30 мг, 0.029 ммоль), CuCl₂ (7.9 мг, 0.059 ммоль), **dNbp** (50.2 мг, 0.123 ммоль). Колбу закрывали септой, вакуумировали и трижды заполняли аргоном. Через септу добавляли 7.6 мл (80 об. %) анизол. После растворения компонентов добавляли 1.9 мл

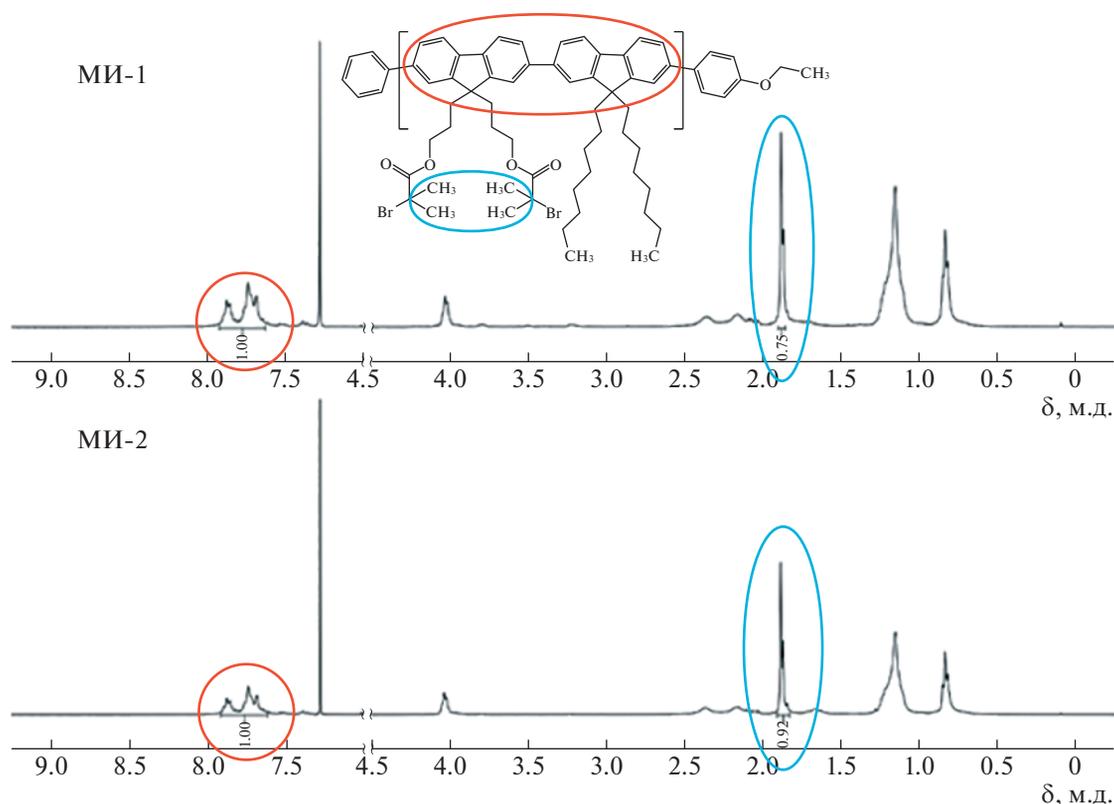


Рис. 1. К определению степени функционализации методом ЯМР ^1H для МИ-1 [52] и МИ-2. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

(0.0117 моля) ТБМА. Затем в реакционную смесь через септу вводили 0.5 мл раствора $\text{Sn}(\text{EH})_2$ (48 мг, 0.118 ммоль в 1 мл анизол). Реакцию проводили при непрерывном перемешивании при 80°C . Анизол, ТБМА и раствор $\text{Sn}(\text{EH})_2$ продували аргоном в течение 30 мин перед добавлением в систему.

По окончании реакции реакционную массу охлаждали и разбавляли ТГФ до образования раствора зеленого цвета. Раствор пропускали через колонку с нейтрально активированной окисью алюминия, промывая ТГФ. Далее отгоняли растворитель и продукт высаживали в систему MeOH –вода (10 : 1). Выпавший полимер выделяли на фильтре Шотта, промывали 3 раза смесью MeOH –вода, затем пересаждали. Для этого раство-

ряли порошок полимера в 7–10 мл ТГФ и медленно прикапывали раствор в 100 мл смеси MeOH –вода, активно перемешивая. Осажденный продукт снова фильтровали на фильтре Шотта, промывая той же смесью осадителя, а затем сушили в вакууме при 50°C .

Для определения конверсии мономера из реакционной смеси отбирали аликвоты (10 мкл), разбавляли их ТГФ (200 мкл) и анализировали с помощью газовой хроматографии. Внутренним стандартом служил анизол.

На рис. 2 видно, что анаморфоза кинетической кривой первого порядка линейна, и имеется индукционный период, равный 14 мин, который, вероятно, соответствует времени восстановления комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Cu}(\text{I})$.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики макроинициаторов

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	R_{h-D} , нм	A_2 , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}/\Gamma^2$	dn/dc , $\text{см}^3/\Gamma$	Степень функционали- зации	M_w/M_n
МИ-1	(2 моды)	10/110	—	0.1988	0.75	1.5
МИ-2	70	10	3.04×10^{-4}	0.1967	0.92	1.5

Примечание. M_w – данные статического рассеяния света, M_w/M_n – данные ГПХ.

Получение щеток полифлуорен–прив– полиметакриловая кислота (ПФ-ПМАК)

В колбе растворяли 0.1 г ПФ-ПБМА в 2.5 мл хлористого метилена и добавляли 0.8 г трифторуксусной кислоты. Реакцию проводили в колбе с магнитной мешалкой при комнатной температуре и оставляли на ночь. После реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, полученный порошок сушили под вакуумом при 50°C.

Получение наночастиц

Для получения наночастиц образец ПФ-ПБМА (8 мг) растворяли в этаноле (0.4 мл). Затем раствор (0.1 мл) инжестировали в деионизованную воду (2.5 мл) при обработке ультразвуком (частота 35 кГц) в течение 1 мин.

Инкапсулирование куркумина в щетке ПФ-ПМАК

Перед получением наноконтейнеров с куркумином раствор ПФ-ПМАК подвергали диализу, воду меняли 3 раза каждый час и оставляли на ночь. Далее раствор лиофилизировали. Приготовленный порошок ПФ-ПМАК и куркумин растворяли по отдельности в этиловом спирте, смешивали в различных соотношениях, разбавляли спиртом до необходимого объема. Полученный раствор инжестировали в деионизованную воду под действием ультразвука (частота 35 кГц) в течение 1 мин.

Определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик щеток ПФ-ПБМА

Молекулярную массу и гидродинамический радиус R_{h-D} макромолекул ПФ-ПБМА – молекулярных щеток с боковыми цепями ПБМА определяли методами статического и динамического рассеяния света в разбавленных растворах в хлороформе ($\rho = 1.486 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 0.57 \text{ сП}$ и $n_0 = 1.443$). Светорассеяние изучали на установке “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”, Россия), источником света служил диодный лазер Photocor-DL (мощность от 5 до 30 мВт, длина волны $\lambda = 659.1 \text{ нм}$). Калибровку прибора проводили по бензолу ($R_V = 2.32 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали на корреляторе “Photocor-PC2” с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения Dynal S. Опыты проводили при 21.0°C. По данным динамического светорассеяния в исследованной области концентраций раствора с распределение рассеивающих частиц по размеру является унимодальным. Гидродинамический радиус R_{h-D} не зависит от c . Гидродинамические радиусы макромолекул, найден-

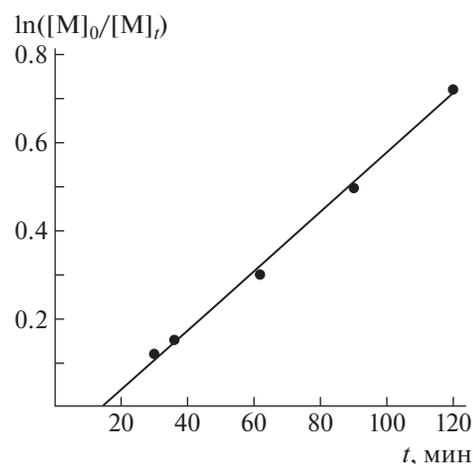


Рис. 2. Зависимость от времени логарифма обратной конверсии для полимеризации трет-бутилметакрилата.

ные при разных концентрациях, усредняли; среднее по концентрациям значение R_{h-D} приведено в табл. 1.

Инкремент показателя преломления dn/dc в хлороформе измеряли на рефрактометре “Refractometer RA-620” (КЕМ, Япония). При исследовании растворов наблюдалась асимметрия светорассеяния, поэтому M_w полимера определяли по методу Зимма [53–57]. Полученные величины второго вириального коэффициента показывают, что хлороформ является термодинамически хорошим растворителем. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре Оствальда.

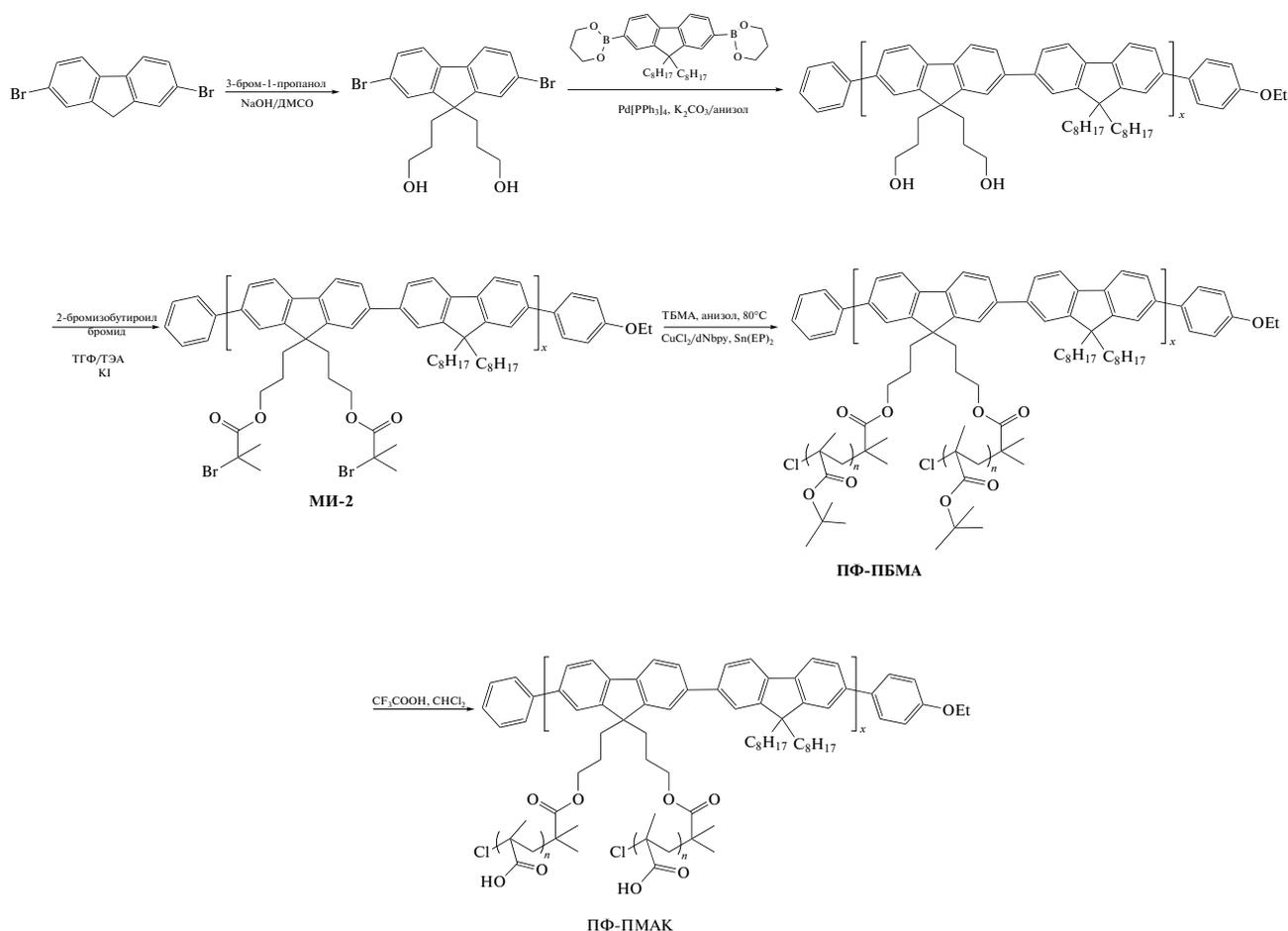
Исследование мицеллообразования в растворах ПФ-ПМАК в этаноле

Поведение растворов ПФ-ПМАК в этаноле исследовали методами светорассеяния и вискозиметрии на описанной выше установке “Photocor Complex”. Растворы фильтровали через фильтры Chromafil Xtra PA с диаметром пор 0.45 мкм. Процедура измерений подробно описана в работах [23, 24]. Чтобы доказать диффузионный характер мод, для растворов ПФ-ПМАК в этаноле также исследовали угловые зависимости I и R_h в интервале углов рассеяния света 40°–140°. Результаты обрабатывали по методу Зимма. Отметим, что этанол для щеток с боковыми цепями ПМАК являлся термодинамически плохим растворителем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимерных щеток

Амфифильные полимерные щетки полифлуорен–прив–полиметакриловая кислота были получены в несколько стадий [52]:



Сначала был синтезирован полифлуорен с боковыми гидроксильными группами, который затем модифицирован 2-бромизобутироил бромидом для введения иницирующих ATRP-групп. Далее были синтезированы полимерные щетки с боковыми цепями поли-*трет*-бутилметакрилата путем ATRP AGET *трет*-бутилметакрилата на полифлуореновом макроинициаторе в анизоле при 80°C. Амфифильные полимерные щетки были получены путем снятия защиты карбоксильных групп кислотой в мягких условиях.

Полимерные щетки с полифлуореновой основной цепью и боковыми цепями поли-*трет*-бутилметакрилата были синтезированы методом контролируемой радикальной полимеризации по механизму ATRP AGET. В качестве восстановителя в системе использовали Sn(EN)₂. Было приготовлено два образца (ПФ-ПБМА-1 и ПФ-ПБМА-2) с соотношением МИ-2 : мономер 1 : 200. Образцы ПФ-ПБМА-1 и ПФ-ПБМА-2 различались конверсией мономера, она составляла 29 и 50% соответственно.

Снятие *трет*-бутильной защиты с боковых цепей щеток ПФ-ПБМА контролировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На рис. 3 вид-

но, что после протонолиза не наблюдаются сигналы *трет*-бутильных групп.

Характеристики макроинициатора и ПФ-ПБМА в хлороформе

Молекулярную массу макроинициатора МИ-2 определяли в двух растворителях: ТГФ (ГПХ с тройным детектированием) и хлороформе (методом статического рассеяния света). Хроматограмма в ТГФ является унимодальной, степень полидисперсности низкой, $M_w = 7 \times 10^4$. Соответственно степень полимеризации макроинициатора $N_{\text{МИ}} = 38$, а контурная длина его цепей $L_{\text{МИ}} = 57$ нм, принимая во внимание, что длина макромономера макроинициатора составляет 1.5 нм. Так как степень функционализации $\zeta^* = 0.92$, каждая молекула полифлуорена содержит в среднем 70 функциональных групп. Отметим, что растворы макроинициатора в хлороформе были молекулярно-дисперсными, что, видимо, связано с высокой степенью функционализации полимера.

Растворы образцов ПФ-ПБМА в хлороформе также были молекулярно-дисперсными. Это позволило оценить их молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики (табл. 2). Для

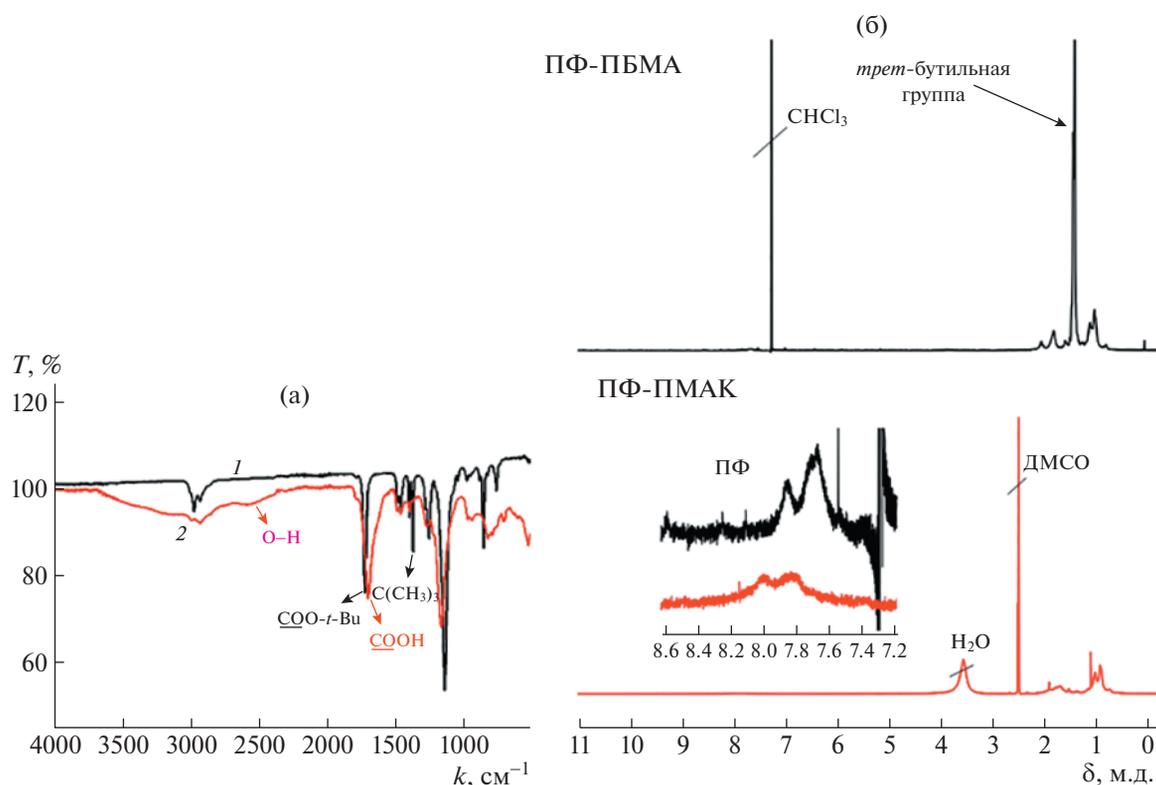


Рис. 3. ИК-спектры (а) и спектры ЯМР ^1H (б) для щеток ПФ-ПБМА-3 (1) и ПФ-ПМАК-3 (2). Пояснения в тексте.

определения ММ использовали метод Зимма (рис. 4). Отметим, что фактор формы – отношение среднеквадратичного радиуса инерции R_g к гидродинамическому размеру R_{h-D} – соответствует теоретическим значениям для линейной макромолекулы в хорошем растворителе.

Используя данные табл. 1 и учитывая, что степень полимеризации привитых цепей составляет 58 и 100 для ПФ-ПБМА-1 и ПФ-ПБМА-2 соответственно, можно рассчитать максимально возможную молекулярную массу M^{cal} полученных щеток. Действительно,

$$M^{cal} = N_{\text{МИ}} \times z \times M_{s.ch.} + M_{\text{МИ}}, \quad (1)$$

где $M_{s.ch.}$ и $M_{\text{МИ}}$ – молекулярные массы боковых цепей и макроинициатора соответственно, z – степень функционализации макроинициатора.

Вычисления по формуле (1) приводят к значениям M^{cal} , которые практически не отличаются от экспериментальных M_w (табл. 2). Следовательно, боковая цепь “присоединяется” практически к каждой функциональной группе основной цепи, и относительная плотность прививки боковых цепей в обоих образцах приближается к $z = 1$. Учитывая полученное значение z и степень функционализации макроинициатора, можно заключить, что щетки ПФ-ПБМА содержат $f_{s.ch.} = 70$ боковых цепей.

Средняя линейная плотность прививки ΔL боковых цепей равна отношению длины основной цепи $L_{\text{МИ}}$ к числу привитых цепей $f_{s.ch.}$, и для обеих щеток $\Delta L = 57/70 = 0.8$ нм. Параметр $L_{s.ch.}/\Delta L$, где $L_{s.ch.}$ – длина привитых цепей, характеризует стерические взаимодействия боковых цепей: чем

Таблица 2. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики ПФ-ПБМА в хлороформе и ПФ-ПМАК в этаноле

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	$M^{cal} \times 10^{-3}$	$[\eta]$, см ³ /г	R_g , нм	R_{h-D} , нм	R_g/R_h
ПФ-ПБМА -1	1280	1300	33	70	35	2.0
ПФ-ПБМА -2	2100	2040	43	104	50	2.1
ПФ-ПМАК-1	850	790	36	–	30	–
ПФ-ПМАК-2	1200	1270	48	91	39	2.3

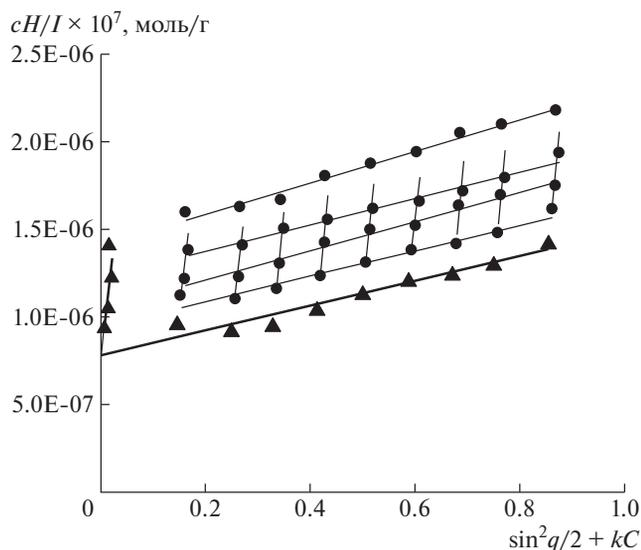


Рис. 4. Построение Зимма для растворов ПФ-ПБМА-1 в хлороформе.

больше $L_{s, ch}/\Delta L$, тем сильнее эти взаимодействия. Отношение $L_{s, ch}/\Delta L$ равно 18 и 30 для ПФ-ПБМА-1 и ПФ-ПБМА-2 соответственно. Отсюда следует, что рассматриваемые привитые сополимеры являются очень плотными молекулярными щетками с сильным взаимодействием боковых цепей, что определяет поведение образцов ПФ-ПМАК в этаноле и в водных растворах.

Характеристики ПФ-ПМАК в растворах в этаноле

Для ПФ-ПМАК-1 и ПФ-ПМАК-2, полученных из щеток ПФ-ПБМА-1 и ПФ-ПБМА-2, распределение интенсивности I по гидродинамическим радиусам R_h рассеивающих объектов в растворе в этаноле является унимодальным. Молекулярные массы щеток ПФ-ПМАК заметно меньше, чем ММ образцов ПФ-ПБМА. Это различие обусловлено изменением молекулярной массы мономерного звена при переходе от ПФ-ПБМА к ПФ-ПМАК. Действительно, вычисленные с учетом различия в ММ мономерных звеньев молекулярные массы образцов ПФ-ПМАК (M^{cal}) с хорошей точностью совпадают со значениями M_w , определенными для данных полимеров в этаноле. Иными словами, в растворах ПФ-ПМАК в этаноле рассеивающими объектами являются макромолекулы. Учитывая, что основная цепь ПФ не растворяется в этаноле, можно предположить, что макромолекулы ПФ-ПМАК в нем напоминают по форме цилиндрические унимолекулярные мицеллы, в которых основная цепь экранируется от растворителя плотной короной из боковых цепей ПМАК.

Качественно в пользу такого заключения свидетельствует изменение гидродинамического радиуса и радиуса инерции при переходе от ПФ-ПБМА-2 к ПФ-ПМАК-2 (К сожалению, для образца ПФ-ПМАК-1 величину R_g надежно определить не удалось). Как видно из табл. 2, значения R_g и R_{h-D} для ПФ-ПМАК-2 меньше, чем для ПФ-ПБМА-2, что свидетельствует о небольшом изменении размеров макромолекул ПФ-ПМАК-2 в этаноле по сравнению с размерами молекул ПФ-ПБМА-2. Кроме того, параметр формы R_g/R_{h-D} несколько увеличивается при переходе от ПФ-ПБМА-2 к ПФ-ПМАК-2, что указывает на вытянутую форму макромолекул последнего. Другими словами, можно предположить, что цепи ПМАК-2 более “поджаты” по сравнению с цепями ПБМА в молекулах ПФ-ПБМА-2, т.е. диаметр молекул ПФ-ПБМА-2 больше диаметра молекул ПФ-ПМАК-2. Для обеих серий образцов характеристическая вязкость $[\eta]$ для ПФ-ПМАК несколько больше, чем для ПФ-ПБМА, что может быть связано с уменьшением толщины макромолекул при переходе от ПФ-ПБМА к ПФ-ПМАК.

В работе [52] были исследованы сополимеры ПФ-ПМАК, полученные на макроинициаторе со степенью функционализации 0.75. Соответственно плотность прививки боковых цепей в щетках была гораздо ниже, чем у исследованных в данной работе образцов ПФ-ПМАК, и отношение $L_{s, ch}/\Delta L$ было меньше 18. Это приводило к тому, что в случае сополимеров с низкой плотностью прививки в растворах в этаноле формировались палочкообразные надмолекулярные структуры, состоящие из 2–10 макромолекул ПФ-ПМАК [52]. Иными словами, плотность прививки сильно влияет на поведение щеток ПФ-ПМАК в этаноле: в растворах очень плотных щеток формируются унимолекулярные мицеллы, а снижение плотности прививки приводит к агрегации.

Люминесцентные свойства мицелл

Несомненным достоинством исследуемых мицелл являются их люминесцентные свойства. Были изучены спектры поглощения (рис. 5а) и люминесценции в растворах (рис. 5б) с разным соотношением полимерная щетка : куркумин. Из спектров видно, что при образовании мицелл с куркумином происходит резкое тушение люминесценции, что свидетельствует о специфическом взаимодействии амфифильных полимерных щеток с куркумином. Кроме того, заметен перенос энергии люминесценции с амфифильных полимерных щеток (синяя область) на куркумин (зеленая область). Причем чем выше концентрация куркумина в мицеллах, тем перенос значительней. Таким образом, образование мицелл с

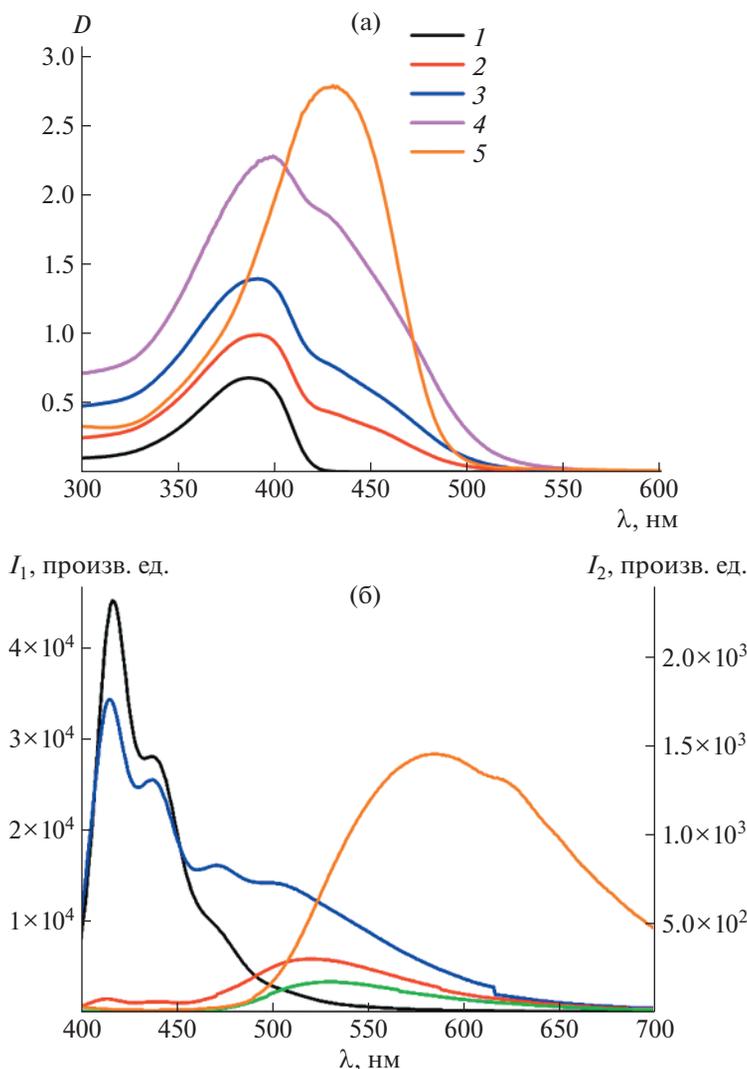


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и спектры флуоресценции (б) куркумина, “пустых” и “нагруженных” куркумином мицелл амфифильных полимерных щеток. 1 – ПФ-ПМАК, 2 – ПФ-ПМАК + куркумин-1, 3 – ПФ-ПМАК + куркумин-2, 4 – ПФ-ПМАК + куркумин-3, 5 – куркумин; I_1 – интенсивность люминесценции мицелл ПФ-ПМАК, I_2 – интенсивность люминесценции композитов и куркумина.

куркумином подтверждено методом люминесценции.

Поведение ПФ-ПМАК и комплексов ПФ-ПМАК с куркумином в водной среде

Гидродинамический размер частиц в водном растворе ПФ-ПМАК-2 совпадает с радиусом R_{h-D} рассеивающих объектов в растворах этого сополимера в этаноле (табл. 3). Соответственно можно предположить, что при переходе из этанола в водную среду конформация ПФ-ПМАК-2 сохраняется, т.е. водные растворы ПФ-ПМАК-2 также молекулярно-дисперсны, а форма молекул ПФ-ПМАК-2 приближается к форме палочкообразной мицеллы типа ядро–оболочка.

Иная ситуация наблюдается для образца с низкой плотностью прививки ПФ-ПМАК-3, исследованного в работе [52] ($M_w = 3.75 \times 10^5$, $R_{h-D} = 17$ нм в хлороформе). Гидродинамический радиус R_{h-D} частиц ПФ-ПМАК-3 в этаноле был вследствие агрегации на 20% больше, чем R_{h-D} , определенный в хлороформе, а ММ агрегатов составляла 7×10^5 (средняя степень агрегации равна 2) [52]. В водной среде размер частиц ПФ-ПМАК-3 увеличивается еще на 20% (табл. 3), т.е. степень агрегации возрастает. Таким образом, сопоставление данных для ПФ-ПМАК-2 и ПФ-ПМАК-3 показывает, что плотность прививки боковых цепей влияет на поведение ПФ-ПМАК в воде. В табл. 3 и на рис. 6 также представлены размеры “пустых” и “нагруженных” мицелл в водно-спиртовых рас-

Таблица 3. Гидродинамические размеры растворенных комплексов с куркумином

Образец	$C_{\text{ПФ-ПМАК}}$, г/дл	$C_{\text{куркумин}}$, г/дл	R_{h-D} , нм	Массовое соотношение куркумин : полимер
ПФ-ПМАК-2	0.019	0	39	—
	0.019	0.0013	55	0.060
	0.019	0.0025	50	0.130
	0.019	0.0038	50	0.200
ПФ-ПМАК-3	0.022	0.0021	52	0.097
	0.019	0.0022	71	0.110
	0.017	0.0023	71	0.136
	0.016	0.0024	71	0.155
	0.014	0.0025	78	0.174
	0.013	0.0026	96	0.193
	—	0	24	—

творях с соответствующими концентрациями ПФ-ПМАК и куркумина.

Влияние плотности прививки проявляется и при добавлении куркумина в водные растворы образцов ПФ-ПМАК-2 и ПФ-ПМАК-3. В случае ПФ-ПМАК-2 при добавлении куркумина увеличивается гидродинамический размер R_{h-D} рассеивающих объектов (табл. 3). Следовательно, куркумин снижает растворимость ПФ-ПМАК-2 и приводит к агрегации цепей. При этом значение R_{h-D} не зависит от массовой доли куркумина в растворе, т.е. в исследованном интервале содержания куркумина степень агрегации в растворах ПФ-ПМАК-2 не изменяется, чему, вероятно, способствует плотная оболочка из боковых цепей полиметакриловой кислоты.

При добавлении небольшого количества куркумина в раствор ПФ-ПМАК-3 гидродинамический радиус увеличивается в два раза, т.е. гораздо сильнее, чем в случае ПФ-ПМАК-2. Кроме того, увеличение относительного содержания куркумина сопровождается быстрым возрастанием

размеров агрегатов, что также отличает поведение более редкой щетки ПФ-ПМАК-3 от очень плотной щетки ПФ-ПМАК-2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом контролируемой радикальной полимеризации синтезирована серия амфифильных молекулярных щеток с полифлуореновой основной цепью и боковыми цепями ПБМА и ПМАК с высокой плотностью прививки. Как растворы ПФ-ПБМА в хлороформе, так и растворы ПФ-ПМАК в этаноле являются монодисперсными по данным динамического светорассеяния. В этаноле макромолекулы ПФ-ПМАК по форме близки к унимолекулярным мицеллам, в которых нерастворимая основная цепь экранируется от растворителя плотной оболочкой из боковых цепей ПМАК. Снижение плотности прививки боковых цепей приводит к агрегации макромолекул ПФ-ПМАК в этаноле.

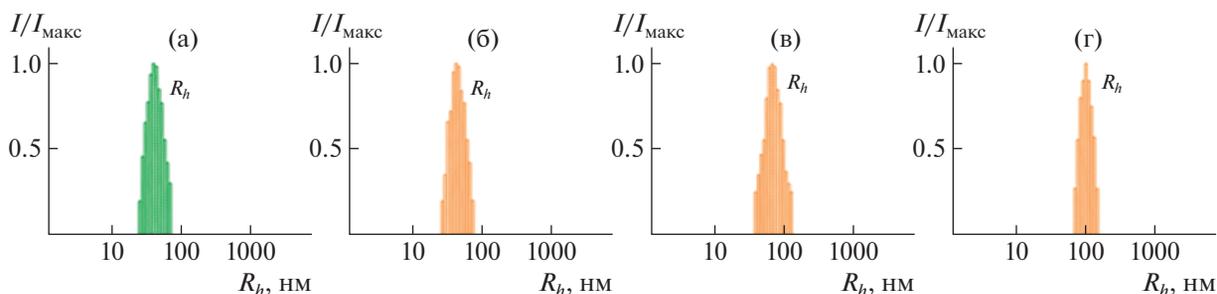


Рис. 6. Распределение по гидродинамическим размерам “пустых” (а) и “нагруженных” куркумином (б–г) мицелл амфифильных полимерных щеток ПФ-ПМАК-3 в водных растворах. $I_{\text{макс}}$ — максимальная интенсивность рассеянного света при данной концентрации. Содержание куркумина 0.0021 (б), 0.00250 (в) и 0.0026 г/дл (г).

В водных растворах даже плотных щеток ПФ-ПМАК наблюдается агрегация макромолекул. Характер поведения щеток ПФ-ПМАК в водных растворах при добавлении куркумина зависит от плотности прививки боковых цепей. Размер агрегатов в растворах комплексов куркумин—плотная щетка не зависит от содержания куркумина, а в случае менее плотных щеток степень агрегации увеличивается при повышении относительного содержания куркумина.

Работа выполнена при финансовой поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госконтракт № 14.W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng G., Böker A., Zhang M., Krausch G., Müller A.H.E. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 20. P. 6883.
2. Lu X., Wei A., Fan Q., Wang L., Chen P., Dong X., Huang W. // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 12. P. 4335.
3. Zhou L., Geng J., Wang G., Liu J., Liu B. // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. № 20. P. 5243.
4. Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 1. P. 35.
5. Borodinov N., Gil D., Savchak M., Gross C.E., Yadvalli N.S., Ma R., Tsukruk V.V., Minko S., Vertegel A., Luzinov I. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 16. P. 13941.
6. Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Yakimansky A.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 12. P. 1248.
7. Lian X., Wu D., Song X., Zhao H. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 18. P. 7434.
8. Teulère C., Ben-Osman C., Barry C., Nicolaj R. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 141. P. 110080.
9. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V., Larin S.V., Darinskii A.A. // *Polymer Science A*. 2014. V. 56. № 4. P. 393.
10. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Tarabukina E.B., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V. // *Polymer Science. A*. 2014. V. 56. № 1. P. 1.
11. Tarabukina E., Amirova A., Belyaeva E., Krasova A., Simonova M., Filippov A., Meleshko T., Ilgach D., Bogorad N., Yakimansky A. // *J. Macromol. Sci. B*. 2013. V. 52. № 11. P. 1545.
12. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'Eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. № 20. P. 4267.
13. Grimsdale A.C., Chan K.L., Martin R.E., Jokisz P.G., Holmes A.B. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 3. P. 897.
14. Zhu C., Liu L., Yang Q., Lv F., Wang S. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 8. P. 4687.
15. Nosova G.I., Ilgach D.M., Berezin I.A., Zhukova E.V., Kopylova T.N., Nikonova E.N., Gadirov R.M., Smyslov R.Y., Yakimansky A.V. // *Mendelev Commun.* 2017. V. 27. № 3. P. 265.
16. Ilgach D.M., Nosova G.I., Kopylova T.N., Nikonova E.N., Gadirov R.M., Smyslov R.Y., Litvinova L.S., Yakimansky A.V. // *Mendelev Commun.* 2017. V. 27. № 4. P. 357.
17. Simonova M., Filippov A., Nosova G., Zhukova E., Litvinova L., Berezin I., Yakimansky A. // *Mater. Today Chem.* 2021. V. 22. P. 100553.
18. Zhang Z., Fan Q., Sun P., Liu L., Lu X., Li B., Quan Y., Huang W. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 24. P. 2160.
19. Zhang Z., Lu X., Fan Q., Hu W., Huang W. // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. № 10. P. 2369.
20. Liu X., Shi L., Zhang Z., Fan Q., Huang Y., Su S., Fan C., Wang L., Huang W. // *Analyst*. 2015. V. 140. № 6. P. 1842.
21. Gu P., Liu X., Tian Y., Zhang L., Huang Y., Su S., Feng X., Fan Q., Huang W. // *Sensors Actuators, Chem.* 2017. V. 246. P. 78.
22. Balci Leinen M., Klein P., Sebastian F.L., Zorn N.F., Adamczyk S., Allard S., Scherf U., Zaumseil J. // *Adv. Electron. Mater.* 2020. V. 6. № 11. P. 1.
23. Zhou M., He Z., Chen Y., Zhu L., Li L., Li J. // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. № 4. P. 2.
24. Müllner M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217. № 20. P. 2209.
25. Yang C., Huang S., Wang X., Wang M. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 48. P. 7455.
26. Liu F., Zhao X., Zhang X., Zhang X., Peng J., Yang H., Deng K., Ma L., Chang C., Wei H. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. № 39. P. 4866.
27. Ji Y., Lu F., Hu W., Zhao H., Tang Y., Li B., Hu X., Li X., Lu X., Fan Q., Huang W. // *Biomaterials*. 2019. V. 219. P. 119393.
28. Yang Z., Li L., Jin A.J., Huang W., Chen X. // *Mater. Horizons*. 2020. V. 7. № 6. P. 1474.
29. Xu Q., Lv F., Liu L., Wang S. // *Macromol. Rapid Commun.* 2020. V. 41. № 15. P. 1.
30. Yang C., Liu H., Zhang Y., Xu Z., Wang X., Cao B., Wang M. // *Biomacromolecules*. 2016. V. 17. № 5. P. 1673.
31. Zhang Z., Tan M., Kong L., Lu X., Sun P., Mo H., Fan Q., Huang W. // *J. Chem.* 2020. V. 2020.
32. Zhu Y., Yang B., Chen S., Du J. // *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 64. P. 1.
33. Blanz A., Armes S.P., Ryan A.J. // *Macromol. Rapid Commun.* 2009. V. 30. № 4–5. P. 267.
34. Deshmukh A.S., Chauhan P.N., Noolvi M.N., Chaturvedi K., Ganguly K., Shukla S.S., Nadagouda M.N., Aminabhavi T.M. // *Int. J. Pharm.* 2017. V. 532. № 1. P. 249.
35. Simonova M., Ivanov I., Meleshko T., Kopyshv A., Santer S., Yakimansky A., Filippov A. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 12. P. 1.
36. Krasova A., Belyaeva E., Tarabukina E., Filippov A., Meleshko T., Ilgach D., Bogorad N., Yakimansky A. // *Macromol. Symp.* 2012. V. 316. № 1. P. 32.
37. Simonova M., Kamorin D., Kazantsev O., Nepomnyashaya M., Filippov A. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 16. P. 2715.

38. Meng Z., Hou W., Zhou H., Zhou L., Chen H., Wu C. // *Macromol. Rapid Commun.* 2018. V. 39. № 5. P. 1.
39. Wu Y., Xiao Y., Huang Y., Xu Y., You D., Lu W., Yu J. // *Biomacromolecules.* 2019. V. 20. № 3. P. 1167.
40. Zhao H., Hu W., Ma H., Jiang R., Tang Y., Ji Y., Lu X., Hou B., Deng W., Huang W., Fan Q. // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. № 44. P. 1.
41. Froiio F., Lammari N., Tarhini M., Alomari M., Louaer W., Meniai A.H., Paolino D., Fessi H., Elaissari A. // *Micro and Nano Technologies, Smart Nanocontainers.* Amsterdam: Elsevier. 2020. P. 271.
42. Zou Y., Meng F., Deng C., Zhong Z. // *J. Control. Release.* 2016. V. 239. P. 149.
43. Budhian A., Siegel S.J., Winey K.I. // *Int. J. Pharm.* 2007. V. 336. № 2. P. 367.
44. Blokhin A.N., Razina A.B., Bursian A.E., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science B.* 2021. V. 63. № 1. P. 52.
45. Farhoudi L., Kesharwani P., Majeed M., Johnston T.P., Sahebkar A. // *Int. J. Pharm.* 2022. V. 617. P. 121622.
46. Qiu N., Du X., Ji J., Zhai G. // *Drug Dev. Ind. Pharm.* 2021. V. 47. № 6. P. 839.
47. Hu Y., Darcos V., Monge S., Li S. // *Int. J. Pharm.* 2015. V. 491. № 1–2. P. 152.
48. Chang T., Trench D., Putnam J., Stenzel M.H., Lord M.S. // *Mol. Pharm.* 2016. V. 13. № 3. P. 924.
49. Migliore R., D'antona N., Sgarlata C., Consoli G.M.L. // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. № 11. P. 2930.
50. Anitha A., Maya S., Deepa N., Chennazhi K.P., Nair S.V., Jayakumar R. // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2012. V. 23. № 11. P. 1381.
51. Youssouf L., Bhaw-Luximon A., Diotel N., Catan A., Giraud P., Gimié F., Koshel D., Casale S., Bénard S., Meynrol V., Lallemand L., Meilhaca O., D'Hellencourta C.L., Jhurryb D., Couprie J. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 217. P. 35.
52. Simonova M., Ilgach D., Kaskevich K., Nepomnyashaya M., Litvinova L., Filippov A., Yakimansky A. // *Polymers.* 2021. V. 13. № 24. P. 4429.
53. Kratochvil P. *Classical Light Scattering from Polymer Solution.* Amsterdam: Elsevier, 1987.
54. Schärfl W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions.* Berlin: Springer, 2007.
55. Kratochvil J.P., Aminabhavi T.M. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 8. P. 1254.
56. Gasilova E.R., Koblyakova M.A., Filippov A.P., Zakharova O.G., Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D. // *Polymer Science A.* 2006. V. 48. № 9. P. 989.
57. Tsvetkov V.N. *Rigid-Chain Polymers.* New York: Plenum, 1989.

УДК 541.64:539.199:537.226

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ПРИВИТЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА: СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Е. А. Клеймюк^а, А. И. Косякова^а, А. И. Бузин^а, В. Г. Шевченко^а,
Ю. Н. Лупоносов^{а,*}, С. А. Пономаренко^а

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

*e-mail: luponosov@ispm.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 01.07.2022 г.

Сополимеры на основе поливинилиденфторида с привитыми цепями полиэтилметакрилата впервые синтезированы методом фотоиндуцированной обратимо-дезактивационной радикальной полимеризации. В качестве исходных полимерных цепей для модификации были использованы двойные и тройные сополимеры винилиденфторида с хлортрифторэтиленом и трифторэтиленом. Исследовано влияние содержания привитых цепей на термические и диэлектрические свойства сополимеров. Показано, что увеличение содержания привитых цепей приводит к снижению температуры деструкции сополимеров, уменьшению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, но значительно улучшает их пленкообразующие свойства за счет уменьшения степени кристалличности.

DOI: 10.31857/S2308114722700133

В современном мире постоянно растет спрос на функциональные материалы и устройства, такие как электронный текстиль, дисплеи, наногенераторы, искусственная кожа и т.д., важными параметрами которых являются портативность, миниатюрный размер и экологичность. Отдельные полимерные материалы обладают уникальным набором свойств, среди которых возможность обратимого растяжения, биосовместимость, проводящие свойства, способность реагировать на внешние раздражители. Все это способствует развитию исследований в соответствующих направлениях полимерной науки и технологии [1, 2]. Важный класс функциональных материалов – сегнетоэлектрические полимеры, которые имеют спонтанные, но термодинамически стабильные состояния поляризации, переключаемые приложением достаточно сильного внешнего электрического поля. Исследования сегнетоэлектрических полимеров, обладающих уникальными электрическими свойствами, открывают большие возможности их применения в качестве активных материалов в энергонезависимой памяти, пьезоэлектрических или пирозэлектрических сенсорах, электромеханических приводах или искусственных мышцах, наногенераторах электроэнергии, а

также электронике с автономным питанием и т.д. [3–6].

Сегнетоэлектрические полимеры, такие как ПВДФ или его сополимер с трифторэтиленом (ТФЭ) (П(ВДФ-co-ТФЭ)) имеют большие пьезоэлектрические коэффициенты и высокий электрический выход, поэтому могут быть перспективными материалами для гибких наногенераторов [7]. Пьезоэлектрические и пирозэлектрические эффекты делают сегнетоэлектрические полимеры подходящими функциональными материалами для создания на их основе гибких сенсоров давления и температуры, которые могут применяться для изготовления искусственной и портативной электроники. Такие полимеры способны давать достаточно быстрый отклик, изменяя свое состояние поляризации при незначительном внешнем воздействии [8].

Благодаря уникальным сегнетоэлектрическим и диэлектрическим свойствам, поливинилиденфторид является очень перспективным материалом для применения в гибкой и носимой электронике [9, 10]. Однако для проявления необходимых свойств нужно, чтобы ПВДФ находился в кристаллической β -фазе, перевод в которую является весьма энергозатратным процессом, поскольку требует проведения высокотемператур-

ного отжига, поляризации под действием сильного электрического поля или высоких механических деформаций [11, 12]. Все это несовместимо со многими технологическими процессами производства тонкопленочных устройств.

Для уменьшения степени кристалличности и снижения температуры Кюри часто получают различные сополимеры на основе поливинилиденфторида [13]. Среди недостатков такого приема можно отметить невысокую диэлектрическую проницаемость, большие диэлектрические потери и необходимость снижения рабочих напряжений, которые значительно ограничивают возможности их использования, особенно в части носимой электроники.

Одним из вариантов решения некоторых проблем сополимеров на основе ПВДФ, а также наделением их новыми ценными функциями может стать прививка к ним полярных полимерных цепей. Данный подход позволит тонко настраивать свойства сополимеров, так как функциональные группы могут повышать полярность макромолекулы, уменьшать значения рабочего напряжения и остаточной поляризации, сохраняя при этом проявление сегнетоэлектрических свойств, что, несомненно, расширит их области применения. На сегодняшний день известны работы, проводимые в этой области, где в качестве привитых цепей используют ПАН, ПММА или ПС [14–17]. Однако привитые сополимеры с полиэтилметакрилатом (ПЭМА) остаются малоизученными [18]. Актуальным направлением исследования полимеров на основе ПВДФ является получение их композитов с различными наночастицами, например титанатом бария, с целью улучшения диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств [19–21]. Важными вопросами в этом направлении остаются возможность получения высоконаполненных композитов и отсутствие агрегации наночастиц. В данном случае использование ПЭМА, содержащего более длинные по сравнению с ПММА алкильные фрагменты, может оказать положительный эффект и способствовать лучшему изолированию наночастиц друг от друга в полимерной матрице. Также введение ПЭМА в полимеры с ПВДФ может более эффективно снижать степень кристалличности по сравнению с ПММА, тем самым ослабляя взаимодействие и изменяя направление полярных доменов ПВДФ, что дает возможность сегнетоэлектрику уменьшить диэлектрические потери, повысить прочность на пробой и снизить высокие потери энергии в сильном электрическом поле [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре "Bruker WP-250 SY" на частоте 250.13 МГц с использованием сигнала ДМСО- d_6 (2.49 м.д.) и ацетон- d_6 (2.04 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. Для спектроскопии ЯМР ^1H готовили 2%-ные растворы анализируемых веществ, результаты обрабатывали на компьютере с использованием специального программного обеспечения "ACDLabs".

Термогравиметрический анализ образца проводили в динамическом режиме в диапазоне от 50 до 700°C с использованием системы "TG50 Mettler Toledo" с точностью определения веса образца до 1 мкг. Скорость нагревания составляла 10 град/мин в атмосфере воздуха и азота.

Методом ДСК образец исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler Toledo DSC30" со скоростью нагревания или охлаждения 20 град/мин в атмосфере аргона.

Оптическую поляризационную микроскопию выполняли на приборе "Axioscop 40 A Pol" ("Carl Zeiss", Германия) с нагревательным модулем.

ИК-спектроскопические исследования с преобразованием Фурье (FTIR) проводили на приборе "Varian Scimitar 2000 FT-IR" в спектральном диапазоне от 2800 до 11000 cm^{-1} с максимальным разрешением 0.5 cm^{-1} .

Диэлектрические свойства изучали на пленках толщиной 100 мкм, изготовленных из растворов сополимеров в ДМФА методом полива на тефлоновые чаши. Пленки оставляли до полного высыхания при температуре 70–80°C. Диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери и проводимость измеряли при комнатной температуре на анализаторе импеданса "Novocontrol Alpha-A" с активной ячейкой для образцов ZGS Alpha и позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 мм. Частота измерений изменялась в диапазоне 0.1–10⁶ Гц, напряжение, подаваемое на электроды, составляло 1 В.

Материалы

Для синтеза привитых сополимеров использовали коммерчески доступные исходные реагенты П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (9 мол. % хлортрифторэтилена -ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (7 мол. % ХТФЭ) ("PolyK Technologies, State College", USA), хлорид меди (II) (CuCl_2 , 99%) и 2,2'-бипиридин (Вру, 99%) ("Acros Organics B.V.B.A."), *трис*-(2-диметиламиноэтил)амин ($\text{Me}_6\text{-TREN}$, 99%) ("Abcr GmbH"), этилметакрилат (ЭМА, 99%) ("Acros Organics B.V.B.A."). В качестве растворителя для проведения реакции применяли N-ме-

тилпирролидон (МП). Все реакции проводили в атмосфере аргона.

Синтез П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

В трехгорлую колбу на 100 мл в атмосфере аргона помещали 2.5 г П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (3.2 ммоль) и 0.017 г CuCl_2 (0.1 ммоль). К смеси добавили 50 мл МП и нагревали до полного растворения полимера. Затем в колбу загружали 0.118 мл $\text{Me}_6\text{-TREN}$ (0.4 ммоль), и добавляли 8.9 мл ЭМА (70.8 ммоль). Реакционную массу перемешивали при облучении УФ-светом ($\lambda = 365$ нм, мощность лампы 26 Вт), поддерживая температурный режим в диапазоне 18–25°C. Пробы объемом 10 мл отбирали в определенное время (табл. 1), осаждали в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (1 : 1 об. %). Образец каждой фракции в виде волокон кремового цвета перемешивали 15 мин при интенсивном кипении в 50 мл хлороформа, отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при температуре 60°C в течение 8 ч. Высушенные образцы составляли от 360 до 720 мг в зависимости от продолжительности полимеризации и содержания ПЭМА.

Синтез П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

Аналогичным способом, используя 2.5 г П(ВДФ-ТФЭ-ХТФЭ) (2.4 ммоль), 0.013 г CuCl_2 (0.1 ммоль), 0.118 мл $\text{Me}_6\text{-TREN}$ (0.4 ммоль), 8.9 мл этилметакрилата (70.8 ммоль) получали привитые сополимеры П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА. Высушенные образцы составляли от 430 до 670 мг в зависимости от продолжительности полимеризации и содержания ПЭМА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

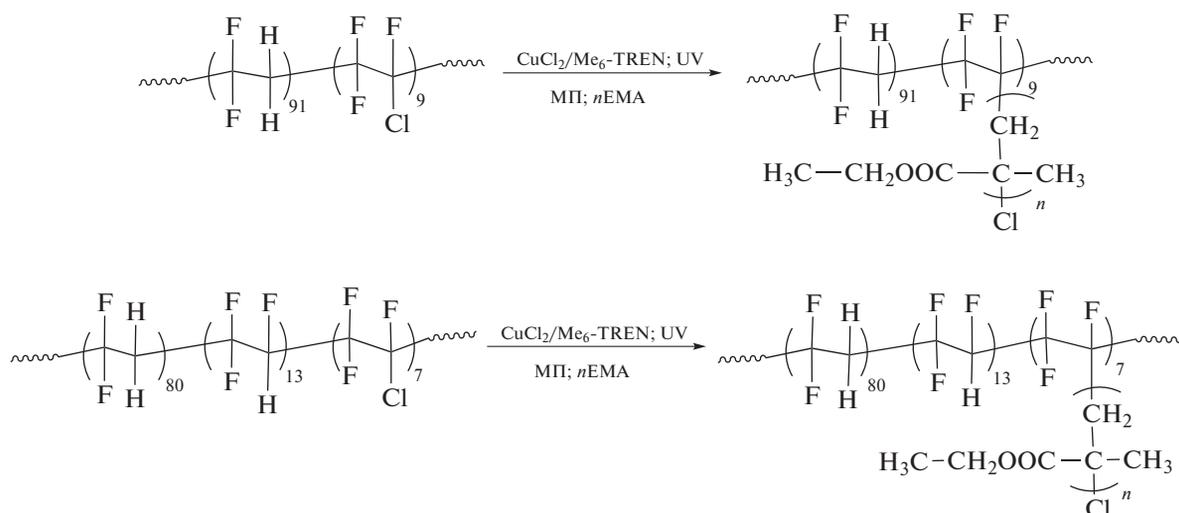
Синтез и определение содержания ПЭМА в полученных образцах

Для синтеза новых привитых сополимеров на основе ПВДФ в качестве исходных были выбраны двойной и тройной сополимеры винидиленфторида – П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) соответственно, а в качестве прививки – ПЭМА. Наличие атома хлора у исходных сополимеров позволяет провести по этому фрагменту функционализацию методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) [23]. Существует множество различных вариантов проведения ATRP. Один из наиболее перспективных – фотоиндуцированная обратимо-дезактивационная радикальная полимеризация (RDRP) [24, 25], механизм которой детально изучен и описан в работах [26–29]. Этот метод зарекомендовал себя, как эффективный для получения сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) с привитыми це-

Таблица 1. Мольное содержание ПЭМА в полученных привитых сополимерах П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

Фракция, №	Время реакции, мин	ПЭМА, мол. %
П(ВДФ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА		
1	30	1.3
2	60	2.1
3	360	4.7
4	540	6.0
П(ВДФ- <i>co</i> -ТФЭ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА		
1	30	4.1
2	60	10.8
3	180	27.3
4	360	50.5
5	540	65.4

пями ПАН, а также ММА [30, 31]. Преимуществами RDRP являются возможность регулировать молекулярно-массовые характеристики привитых сополимеров путем изменения количества лиганда и времени реакции, а также возможность проведения синтеза при комнатной температуре. Низкое мольное содержание каталитической системы (0.02 ммоль Cu(II) и 0.12 ммоль $\text{Me}_6\text{-TREN}$ для П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА, а также 0.02 ммоль Cu(II) и 0.12 ммоль $\text{Me}_6\text{-TREN}$ в случае П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА дает возможность уменьшить загрязнение полимера остаточными ионами металла, наличие которых может отрицательно сказываться на диэлектрических и сегнетоэлектрических свойствах материала [31]. Ранее сообщалось, что сополимер П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА [18] был синтезирован методом ATRP с переносом электрона (ARGET-ATRP), используя медь в качестве восстановителя [32]. Однако метод RDRP для получения привитых полимеров с ПЭМА не описан. В данной работе впервые с использованием Cu(II) -катализируемой фотоиндуцируемой RDRP были получены сополимеры П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА



В результате проведенных исследований было найдено, что содержание ПЭМА в полимере возрастает с увеличением продолжительности реакции (рис. 1), что позволяет в определенной степени контролировать процесс. Следует отметить, что осуществлять контроль за ходом полимеризации методом ГПХ оказалось невозможным ввиду известной проблемы детектирования фторированных полимеров – небольшой разницы между показателем преломления полимера и элюента. В связи с этим контроль мольного содержания ПЭМА в образцах проводили методом спектроскопии ЯМР ^1H .

Рассмотрим спектры ЯМР ^1H исходного сополимера П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и привитого П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (рис. 2) и рассчитаем содержание ПЭМА в полученных образцах, основываясь на расчетах близких аналогов [24, 31, 33–35].

В спектре ЯМР ^1H исходного двойного сополимера П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (рис. 2а), можно выделить три группы пиков: в области 2.2–2.4 м.д. (I_1), 2.65–3.0 м.д. (I_2) и 3.0–3.25 м.д. (I_3). Согласно литературным источникам [34], пик, соответствующий области 3.0–3.25 м.д. (I_3) относится к соединению звеньев ВДФ и ХТФЭ по типу “хвост к хвосту”. Две группы множественных пиков в области 2.65–3.0 м.д. (I_2) и 2.2–2.4 м.д. (I_1) соответствуют соединениям “голова к хвосту” в случае I_2 и “хвост к хвосту” для I_1 нескольких единиц ВДФ.

На спектре привитого П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА по сравнению с исходным П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) наблюдается новый пик в области 3.8–4.2 м.д. (м, 2H, –O–CH₂–CH₃) (рис. 2б, сигнал 1), который можно использовать для расчета мольного содержания привитого ПЭМА. Также на спектре появляются сопутствующие пики в области 1.5–2.0 (м, 2H, –CH₂–C(CH₃)–) (рис. 2б,

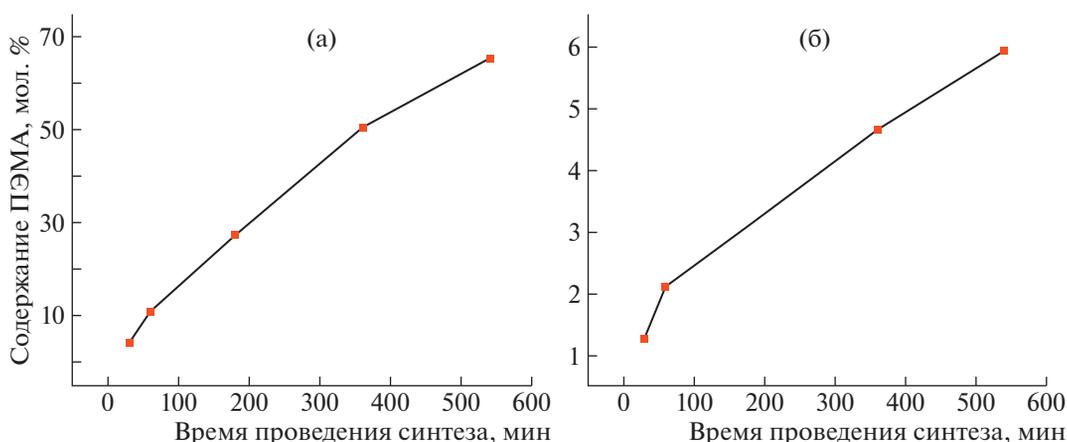


Рис. 1. Зависимость содержания ПЭМА, привитого на боковые цепи П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (а) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (б) от времени реакции. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

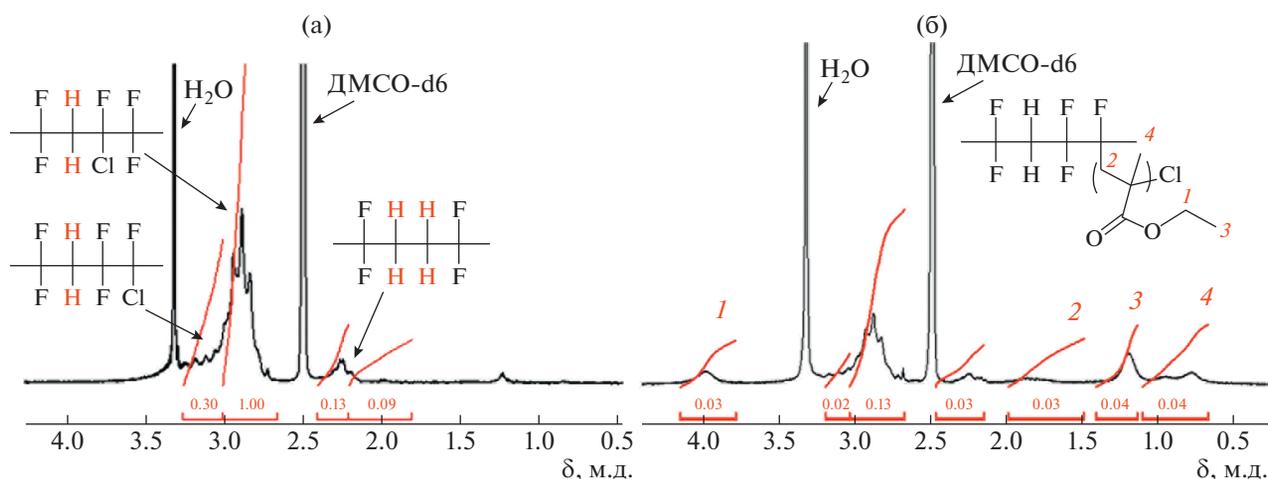


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H исходного П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (а) в сравнении с привитым П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (б).

сигнал 2), 0.6–1.1 (м, 3Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$) (рис. 2б, сигнал 4), 1.1–1.4 (м, 3Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) (рис. 2б, сигнал 3), интегральная интенсивность которых возрастает с увеличением доли ПЭМА в образце. Согласно литературным данным [18, 34], новый широкий пик, появляющийся в спектре в области 3.8–4.2 м.д. привитого П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА, идентифицируется как протон этильной группы цепи ПЭМА (I_4).

Таким образом, соотнесение литературных данных и результатов анализа ЯМР ^1H позволяет применить формулу для расчета мольного содержания привитого ПЭМА [18, 34, 37, 36]:

$$\text{ПЭМА} = \frac{2}{3} \cdot \frac{I_4 \cdot 91}{I_1 + I_2 + I_3}, \quad (1)$$

где I_1 – интегральная интенсивность сигналов в области 2.2–2.4 м.д., I_2 – в области 2.65–3.0 м.д., I_3 – в области 3.0–3.25 м.д., I_4 – в области 3.8–4.2 м.д., как описано выше.

На рис. 3 показаны спектры ЯМР ^1H исходного тройного сополимера П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) и привитого сополимера на его основе П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА. В спектре привитого сополимера наблюдается новый пик в области 4.0–4.2 м.д. (м, 2Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) (рис. 3б, сигнал 5), который можно использовать для расчета мольного содержания привитого ПЭМА [18, 34, 36, 37], а также наличие сопутствующих пиков ПЭМА в областях 0.6–1.1 м.д. (м, 3Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.1–1.4 м.д. (м, 3Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и 1.5–2.0 м.д. (м, 2Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), интегральная интенсивность которых возрастает с увеличением доли ПЭМА.

Литературные данные подтверждают, что пик при 3.3–3.4 м.д. (I_4) (рис. 3, сигнал 2) соответствует соединению “хвост к хвосту” звеньев ВДФ и

ХТФЭ. Группы множественных пиков при 3.3–2.9 м.д. (I_2) (рис. 3, сигнал 3) относится к соединению типа “голова к хвосту” и 2.5–2.3 м.д. (I_1) (рис. 3, сигнал 4) отвечают соединениям прямой последовательности ВДФ и нескольких единиц ВДФ “хвост к хвосту”. Протон ТФЭ (м, 1Н, $-\text{CF}_2-\text{CFH}-$) соответствует сигналу при 5.9–5.1 м.д. (I_3) (рис. 3, сигнал 1).

Таким образом, при помощи анализа спектров ЯМР было определено мольное содержание привитого ПЭМА в полученных полимерах П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (табл. 1). Существенно меньшее содержание ПЭМА в случае П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА по сравнению с П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА предположительно можно объяснить влиянием стереических факторов на каталитический процесс.

Структура полученных привитых полимеров дополнительно была подтверждена ИК-спектроскопией. Было найдено, что в ИК-спектрах сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА присутствует интенсивная полоса поглощения при 1720 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы этилметакрилатного фрагмента (рис. 4).

Термические свойства

Термическую и термоокислительную стабильность полученных сополимеров изучали методом термogravиметрического анализа (рис. 5). Температуры деструкции T_d , соответствующие 5%-ной потере массы образцов, суммированы в табл. 2. Сополимеры П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) демонстрируют высокую термостабильность как в инертной атмосфере, так и

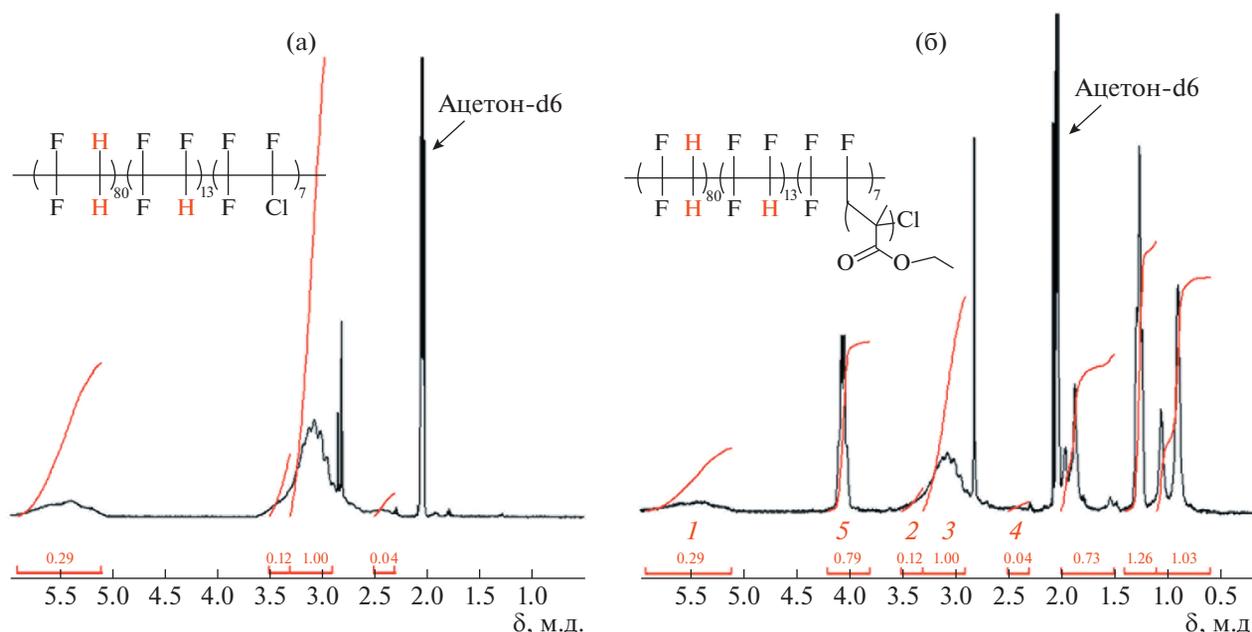


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H исходного П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (а) в сравнении с привитым П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (б).

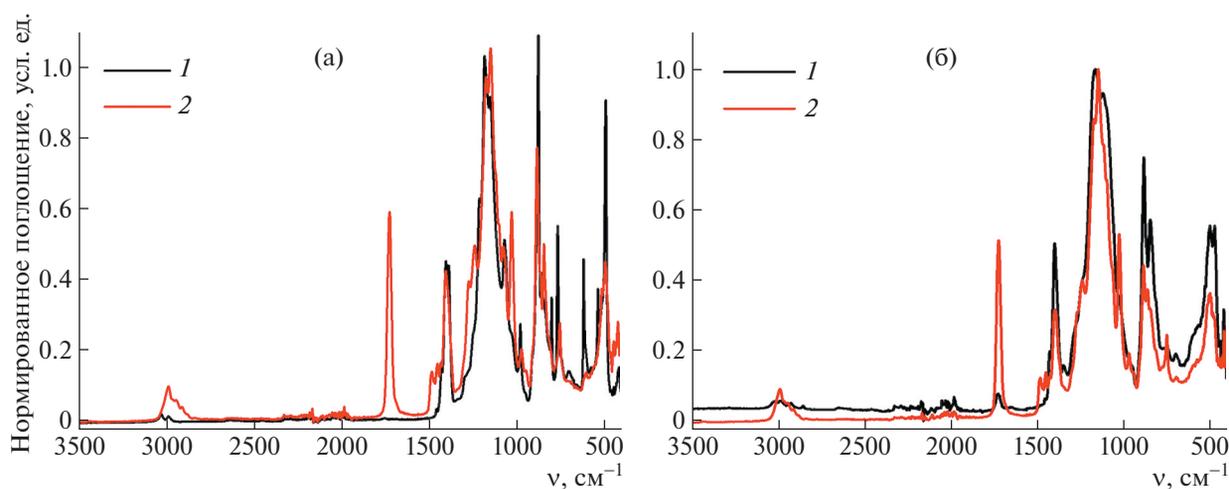


Рис. 4. ИК-спектры исходных сополимеров и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (1) и П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (1) в сравнении с привитыми П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (2) и П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (2).

на воздухе. Прививка ПЭМА приводит к понижению термостабильности. При высоких содержаниях ПЭМА резко уменьшается T_d , причем деградация становится двухступенчатым процессом.

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА потеря массы на первой стадии деградации (рис. 5а, 5б) существенно превышает содержание ПЭМА в сополимере, т.е. присутствие ПЭМА облегчает частичную деградацию основной цепи сополимера. В случае П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-

ПЭМА, потеря массы на первой стадии близка к содержанию ПЭМА в сополимере.

На рис. 6 приведены сканы ДСК второго нагревания привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА. Температура плавления $T_{пл}$, энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$, степень кристалличности фазы ВДФ χ , а также температура стеклования T_c , скачок теплоемкости ΔC_p и содержание фазы ПЭМА по данным ДСК ($\omega_{ПЭМА}^{ДСК}$) сопо-

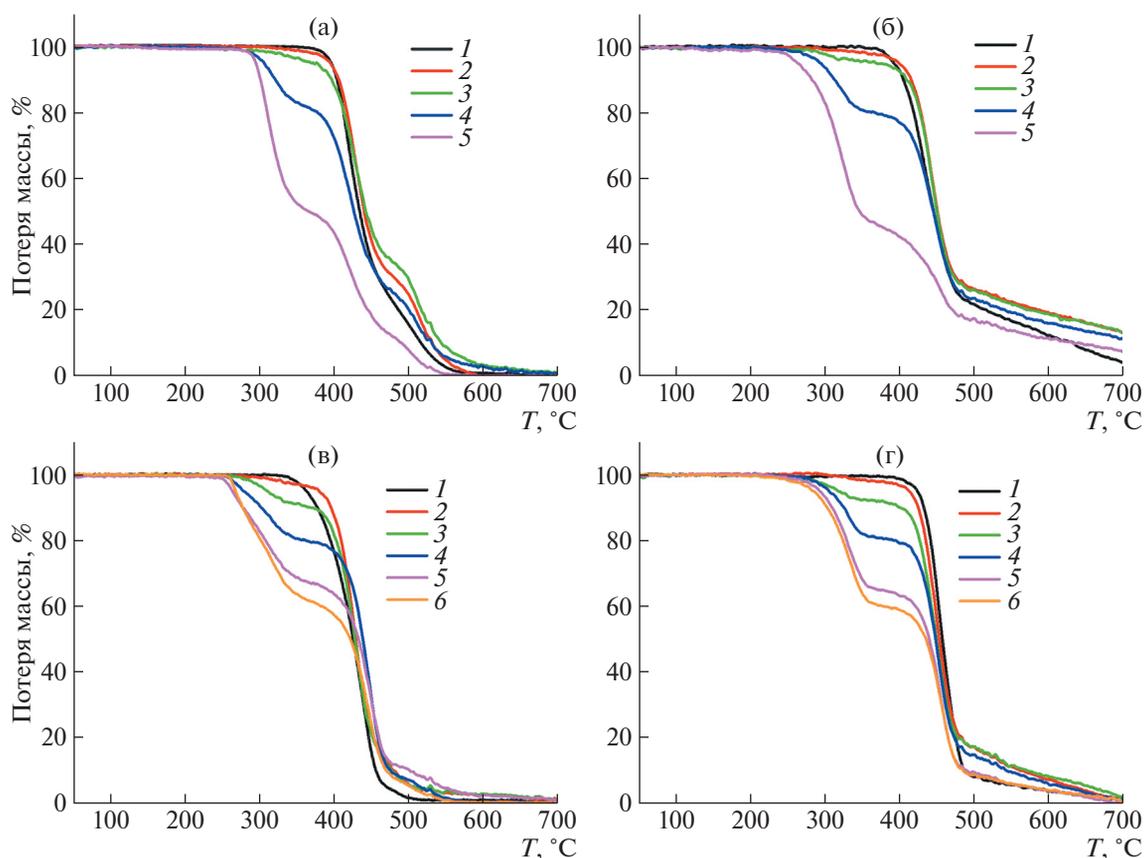


Рис. 5. Термическая и термоокислительная стабильность привитых сополимеров на воздухе (а, в) и в инертной атмосфере (б, г), полученные методом ТГА для образцов П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (а, б) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (в, г). Содержание ПЭМА 0 (1), 1.3 (2), 2.1 (3), 4.7 (4) и 6.0 мол. % (5) (а, б); 0 (1), 4.1 (2), 10.8 (3), 27.3 (4), 50.5 (5) и 65.4 мол. % (6) (в, г).

лимеров суммированы в табл. 2. Степень кристалличности фазы ПВДФ в привитых сополимерах была рассчитана следующим образом:

$$\chi = \Delta H_{\text{пл}} \omega_{\text{ВДФ}}^{-1} \Delta H_{\text{пл}}^{*-1}, \quad (2)$$

где $\omega_{\text{ВДФ}}$ – массовая доля ВДФ в сополимере, $\Delta H_{\text{пл}}^*$ – энтальпия плавления 100% кристаллического ПВДФ ($\Delta H_{\text{пл}}^* = 104.7$ Дж/г [38]).

Содержание фазы ПЭМА найдено по формуле

$$\omega_{\text{ПЭМА}}^{\text{ДСК}} = \Delta C_p \Delta C_p^{*-1} \times 100\% \quad (3)$$

Здесь ΔC_p^* – скачок теплоемкости при расстекловывании 100% аморфного ПЭМА ($\Delta C_p^* = 0.28$ Дж/г К [39]).

На сканах ДСК образцов П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА наблюдается эндотермический пик в области 150–170°C, соответствующий плавлению фазы ПВДФ. Пик плавления исходного образца П(ВДФ-*co*-ХТФЭ), проявляющийся при 167°C, имеет небольшое низкотемпературное плечо. Прививка ПЭМА приводит к

возникновению ярко выраженной бимодальности пика плавления с максимумами при 160 и 167°C, связанной с переходом из одной кристаллической модификации в другую. Плавление при 167°C характерно как для α , так и для β кристаллических фаз чистого ПВДФ [40]. С повышением содержания ПЭМА степень кристалличности, рассчитанная по формуле (2), уменьшается и при содержании 6.0 мол. % бимодальность исчезает, а температура плавления фазы ВДФ понижается до 158°C.

На сканах ДСК образцов П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА присутствует эндотермический пик в области 110–130°C, соответствующий плавлению фазы ВДФ. С ростом содержания ПЭМА энтальпия плавления, а следовательно, и степень кристалличности фазы ВДФ падает. Кроме того, на сканах ДСК образцов с небольшим содержанием ПЭМА виден низкотемпературный эндотермический пик при 26 (2.1 Дж/г), 28 (2.4 Дж/г) и 33°C (2.8 Дж/г) для образцов с содержанием 4.1, 10.8 и 27.3 мол. % соответственно. В работе [41] у сополимеров П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА с мольным соотноше-

Таблица 2. Теплофизические характеристики привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

Мольное соотношение*	T_d^* O ₂ /N ₂	$\omega_{ВДФ}^*$, %	$\omega_{ПЭМА}^*$, %	$T_{пл}$, °С	T_c , °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	ΔC_p , Дж/г К	χ , %	$\omega_{ПЭМА}^{ДСК}$, %
П(ВДФ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА									
91 : 9 : 0	395/392	84.7	—	167	—	16.3	—	18.4	—
91 : 9 : 1.3	394/398	82.9	—	160,167	—	16.9	—	19.4	—
91 : 9 : 2.1	375/379	81.7	—	160,167	—	16.2	—	18.9	—
91 : 9 : 4.7	296/268	79.2	—	160,167	—	11.1	—	13.4	—
91 : 9 : 6.0	294/265	77.1	—	158	—	3.4	—	4.2	—
П(ВДФ- <i>co</i> -ТФЭ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА									
80 : 13 : 7 : 0	378/425	73.1	—	122	—	16.2	—	21.1	—
80 : 13 : 7 : 4.1	379/415	68.5	—	124	—	14.0	—	19.5	—
80 : 13 : 7 : 10.8	310/318	62.2	—	121	—	9.4	—	14.4	—
80 : 13 : 7 : 27.3	278/305	50.6	—	107	—	3.2	—	6.0	—
80 : 13 : 7 : 50.5	263/294	—	45.1	—	38	—	0.12	—	43
80 : 13 : 7 : 65.4	267/285	—	51.6	—	44	—	0.14	—	50

Примечание. T_d – температура 5%-ной потери массы в атмосфере воздуха и азота – по данным ТГА; $T_{пл}$, энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$, степень кристалличности χ фазы ВДФ – по данным ДСК; температура стеклования T_c , скачок теплоемкости ΔC_p и содержание фазы ПЭМА $\omega_{ПЭМА}^{ДСК}$ – по данным ДСК.

*Определено методом ЯМР ¹H.

нием компонентов основной цепи 80 : 18 : 2 наблюдался похожий низкотемпературный эндотермический пик, хотя и при более высокой тем-

пературе (около 90°С), который соответствовал температуре Кюри. При более высоком содержании ПЭМА исчезают как низкотемпературный

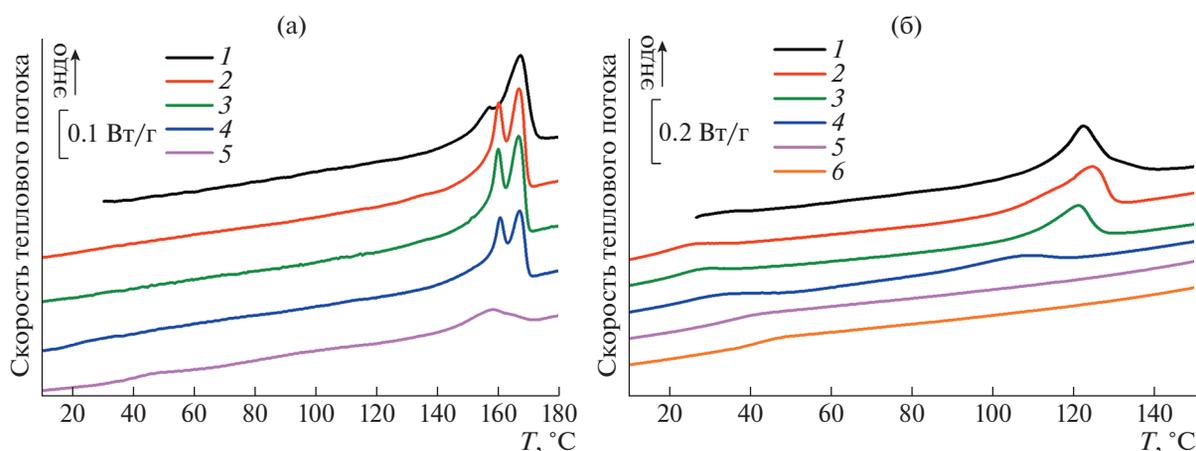


Рис. 6. Сканы ДСК второго нагревания изученных привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (а) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (б). Содержание ПЭМА 0 (1), 1.3 (2), 2.1 (3), 4.7 (4) и 6.0 мол. % (5) (а); 0 (1), 4.1 (2), 10.8 (3), 27.3 (4), 50.5 (5) и 65.4 мол. % (6).

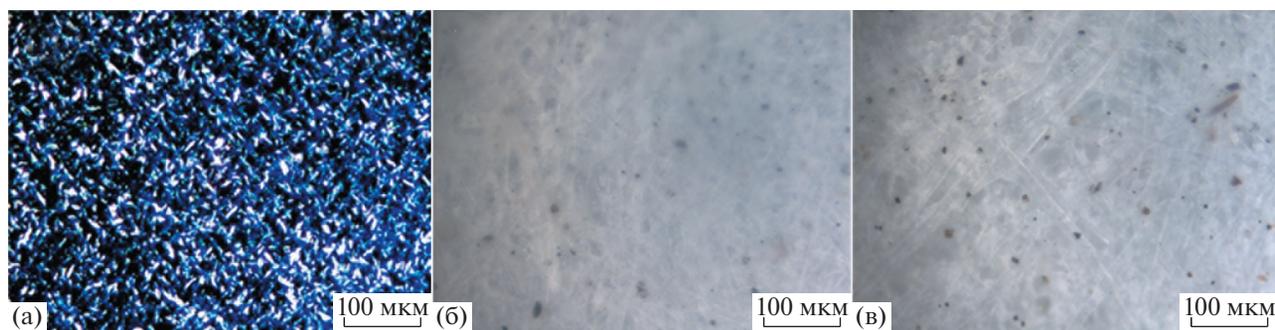


Рис. 7. Оптические микрофотографии поверхности полученных пленок исходного П(ВДФ–со–ХТФЭ) (а), П(ВДФ–со–ХТФЭ)–прив–ПЭМА (1.3%) (б) и П(ВДФ–со–ХТФЭ)–прив–ПЭМА (6.0%) (в).

пик, так и пик плавления кристаллической фазы ВДФ. Вместо этого на сканах ДСК образцов с содержанием 50.5 и 65.4 мол. % возникает скачок теплоемкости, характерный для области стеклования полимеров. Содержание ПЭМА $\omega_{\text{ПЭМА}}^{\text{ДСК}}$, рассчитанное из соотношения скачка теплоемкости при расстекловывании этих образцов к табличному значению для чистого ПЭМА по формуле (3) [39], хорошо коррелирует с массовой долей ПЭМА в сополимерах по данным ЯМР ^1H (табл. 1). Полученные результаты подтверждают, что такой скачок теплоемкости относится к расстекловыванию фазы ПЭМА. Для чистого ПЭМА характерно стеклование при 65°C [39], для ПВДФ – при -61°C [38]. Температуры стеклования привитых сополимеров лежат между этими значениями. Подобное смещение температуры стеклования указывает на то, что привитые цепи ПЭМА связаны с основной цепью сополимеров ковалентной связью.

Приведенные данные ДСК подтверждаются снимками поверхности пленок, полученными с помощью оптического микроскопа (рис. 7). Даже малое количество аморфного ПЭМА (1.3%) в сополимере влияет на его кристаллическую структуру и свойства, благодаря чему привитой полимер имеет хорошую пленкообразующую способность в отличие от исходного сополимера П(ВДФ–со–ХТФЭ), который проявляет кристаллические свойства.

Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства исходных двойного и тройного сополимера, а также синтезированных привитых сополимеров изучали в частотном диапазоне $0.1-10^6$ Гц при комнатной температуре. Тонкие пленки 100 мкм были изготовлены методом полива раствора полимера в ДМФА на тefлоновые чаши.

Для привитых полимеров на основе П(ВДФ–со–ХТФЭ) диэлектрическая проницаемость сни-

жается практически в два раза во всем исследованном частотном диапазоне при мольном содержании ПЭМА 1.3% (рис. 8а). С дальнейшим увеличением содержания ПЭМА в сополимерах значения диэлектрической постоянной продолжают уменьшаться, что вызвано, по-видимому, ограничением дипольно-сегментальной подвижности из-за роста массы полимерной цепи. Величина проводимости уменьшается с падением диэлектрической проницаемости при повышении содержания ПЭМА в образцах (рис. 8б).

Диэлектрическая проницаемость привитых полимеров на основе П(ВДФ–со–ТФЭ–со–ХТФЭ) практически не меняется вплоть до мольного содержания ПЭМА 10.8%, а затем резко уменьшается (рис. 8в), по той же причине, что и полимеров на основе П(ВДФ–со–ХТФЭ) – снижение дипольно-сегментальной подвижности из-за роста массы полимерной цепи с увеличением содержания ПЭМА. В пользу этого свидетельствует также поведение диэлектрических потерь, которые не меняются до мольного содержания ПЭМА 10.8%, а затем резко уменьшаются (рис. 8д). В области 10^6 Гц наблюдается начало релаксационного процесса, максимум которого лежит на более высоких частотах. При частотах ниже 10^2 Гц диэлектрическая проницаемость и потери (рис. 8а, 8в, 8д, 8е) возрастают с уменьшением частоты, что связано с электродной поляризацией из-за наличия примесной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода RDRP позволяет получать сополимеры на основе П(ВДФ–со–ХТФЭ) и П(ВДФ–со–ТФЭ–со–ХТФЭ) с привитыми цепями ПЭМА. Преимуществами использованного метода является малое количество катализатора, а также проведение реакции при комнатной температуре. Термическая и термоокислительная стабильность полимеров уменьшается с увеличением содержания ПЭМА. Повышение мольного содержания ПЭМА приводит к понижению тем-

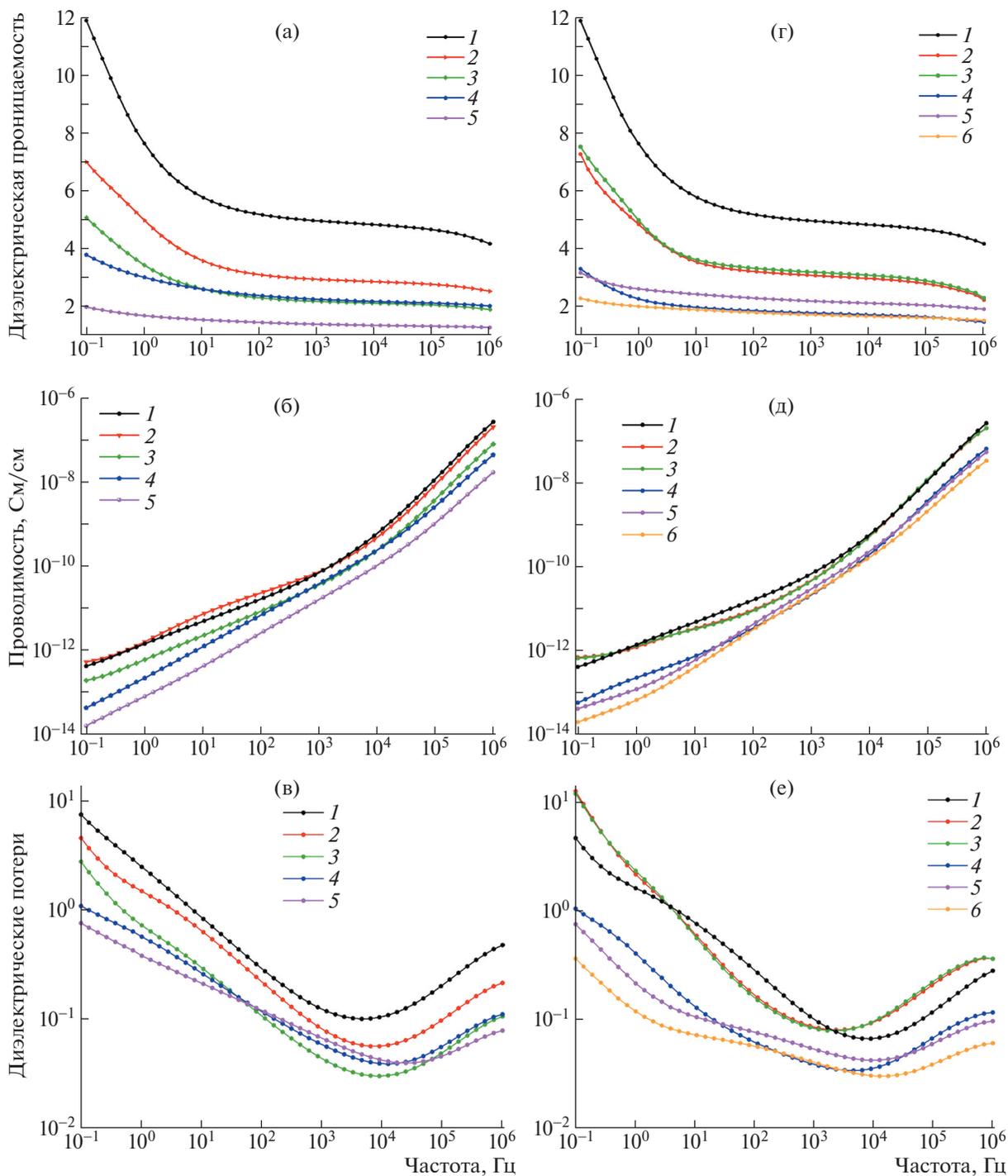


Рис. 8. Диэлектрическая проницаемость (а, г), проводимость (б, д) и диэлектрические потери (в, е) для серии привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (а, б, в) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (г, д, е). Содержание ПЭМА 0 (1), 1.3 (2), 2.1 (3), 4.7 (4) и 6.0 мол. % (5) (а-в); 4.1 (1), 10.8 (2), 27.3 (3), 50.5 (4), 65.4 (5) и 0 мол. % (6).

пературы и теплоты плавления, что косвенно указывает на уменьшение кристалличности обоих серий полимеров. Исследование диэлектрических свойств показало, что возрастание содержания ПЭМА в сополимерах способствует сниже-

нию значения диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь, что может быть вызвано снижением дипольно-сегментальной подвижности ввиду увеличения массы полимерной цепи с повышением содержания ПЭМА.

Исследования методом ЯМР ^1H проводились в Центре коллективного пользования “Центр исследования полимеров” в рамках госзадания от Министерства науки и высшего образования России (тема FFSM-2021-0005).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Q., Wang Q.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217. P. 1228.
2. *Chen X., Han X., Shen Q.-D.* // *Adv. Electron. Mater.* 2017. V. 1600460. P. 1.
3. *Fan R.F., Tang W., Wang Z.L.* // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 4283.
4. *Prateek, Thakur V.K., Gupta R.K.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 4260.
5. *Liu Z., Zhang S., Jin Y.M., Ouyang H., Zou Y., Wang X.X., Xie L.X., Li Z.* // *Sci. Technol.* 2017. V. 32. P. 064004.
6. *Wang X.* // *Nano Energy.* 2012. V. 1. P. 13.
7. *Pi Z., Zhang J., Wen Ch., Zhang Z., Wu D.* // *Nano Energy.* 2014. V. 7. P. 33.
8. *Han X., Chen X., Tang X., Chen Y.L., Liu J.H., Shen Q.D.* // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 3640.
9. *Wan Ch., Bowen Ch.R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 3091.
10. *Liu Y., Wang Q.* // *Adv. Sci.* 2020. V. 7. № 1902468.
11. *Correia H.M.G., Ramos M.M.D.* // *Comput. Mater. Sci.* 2005. V. 33. № 1. P. 224.
12. *Li M., Wondergem H.J., Spijkman M.J., Asadi K., Katsouras I., Blom P.W.M., Leeuw D.M.* // *Nature Mater.* 2013. V. 12. № 5. P. 433.
13. *Wang Sh., Li Q.* // *IET Nanodielectr.* 2018. V. 1. № 2. P. 80.
14. *Tan S., Xiong J., Zhao Y., Liu J., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 15. P. 4131.
15. *Hu X., Cui G., Zhu N., Zhai J., Guo K.* // *Polym. Chem.* 2018. V. 10. № 68. P. 10.
16. *Guan F.J., Wang Yang L., Tseng J.K., Han K., Wang Q., Zhu L.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 7. P. 2190.
17. *Gong H., Miao B., Zhang X., Lu Zh.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 2. P. 1589.
18. *Li J., Tan S., Ding S., Li H., Yang L.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 44. P. 23468.
19. *Hu P., Gao S., Zhang Y., Zhang L., Wang C.* // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 156. P. 109.
20. *Wanga J., Xiea Y., Liua J., Zhanga Z., Zhang Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 469. P. 437.
21. *Valiyaneerilakkal U., Singh A., Subash C.K., Singh K., Abbas S.M., Varghese S.* // *Polym. Compos.* 2015. V. 38. P. 1.
22. *Li J., Gong H., Yang Q., Xie Y., Yang L., Zhang Z.* // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 263901.
23. *Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 18. P. 6513.
24. *Hu X., Cui G., Zhu N., Zhai J., Guo K.* // *Polymers.* 2018. V. 10. № 1. P. 68.
25. *Hu X., Li J., Li H., Zhang Z.* // *J. Polym. Sci. A.* 2012. V. 50. P. 3126.
26. *Pan X., Tasdelen M.A., Laun J., Junkers T., Yagci Y., Matyjaszewski K.* // *Progr. Polym. Sci.* 2016. V. 62. P. 73.
27. *Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6513.
28. *Frick E., Anastasaki A., Haddleton D.M., Barner-Kowollik C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 137. № 21. P. 6889.
29. *Anastasaki A., Nikolaou V., Zhang Q., Burns J., Samanta S.R., Waldron C., Haddleton A.J., McHale R., Fox D., Percec V., Wilson P., Haddleton D.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 1141.
30. *Hu X., Li J., Li H., Zhang Z.* // *J. Polym. Sci. A.* 2013. V. 51. P. 4378.
31. *Khudyshkina A.D., Luponosov Yu.N., Shevchenko V.G., Ponomarenko S.A.* // *EXPRESS Polym. Lett.* 2021. V. 15. № 10. P. 957.
32. *Zhang M.F., Russell T.P.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 3531.
33. *Hu X., Li J., Li H., Zhang Z.* // *J. Polym. Sci. A.* 2012. V. 50. P. 3126.
34. *Gong H., Li J., Di D., Lib N., Zhang Zh.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 19117.
35. *Tan S., Xiong J., Zhao Y., Liu J., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 15. P. 1.
36. *Zhu N., Hu X., Zhang Y., Zhang K., Li Z., Guo K.* // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 474.
37. *Tan S., Xiong J., Zhao Y., Liu J., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 6. № 15. P. 1.
38. *Gaur U., Wunderlich B.B., Wunderlich B.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1983. V. 12. P. 29.
39. *Gaur U., Lau S.-F., Wunderlich B.B., Wunderlich B.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. P. 1065.
40. *Gregorio R.Jr.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. № 4. P. 3272.
41. *Li J., Tan S., Ding S., Li H., Yang L., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 23468.

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЛУЧЕЙ И СПОСОБА ИХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КАЛИКС[4]АРЕНУ НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ И ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗИНОВ

© 2022 г. Т. Ю. Кирилэ^{а,*}, А. Б. Разина^а, А. В. Теньковцев^а, А. П. Филиппов^а^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: tatyana_pux@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 24.06.2022 г.

Методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии исследованы водные растворы звездообразных четырехлучевых поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов, в которых центром ветвления выступает функционализированный по верхнему ободу каликс[4]арен. Показано, что при низких значениях температуры в водных растворах этих полимерных звезд формируются агрегаты в результате взаимодействия гидрофобных каликс[4]ареновых ядер и образования водородных связей между дегидратированными мономерными звеньями лучей. Доминирующим процессом при нагревании растворов является агрегация. Изменение способа присоединения лучей к ядру приводит к изменению его конфигурации. Значения температуры фазового разделения снижаются при переходе от полимеров с ядром, функционализированным по нижнему ободу, к полимерам, в которых лучи присоединены к верхнему ободу каликс[4]арена.

DOI: 10.31857/S2308114722700108

ВВЕДЕНИЕ

Термочувствительные поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗЛ) и поли-2-алкил-2-оксазины (ПАОЗН), которые часто называют псевдо-полипептоидами, привлекают внимание все возрастающими возможностями практического применения [1–4]. В частности, благодаря нетоксичности, биосовместимости и стабильности в биологических средах и ПАОЗЛ, и ПАОЗН перспективны для медицинского использования. К настоящему времени синтезировано и исследовано большое число полимеров этого типа [5–14]. Для линейных ПАОЗЛ установлены основные закономерности синтеза, которые дают возможность получать образцы с заданными химической структурой и молекулярно-массовыми характеристиками и позволяют установить влияние последних на физико-химические свойства ПАОЗЛ, прежде всего на термочувствительность в водных и водно-солевых растворах. ПАОЗН так же, как и ПАОЗЛ, можно синтезировать катионной полимеризацией с раскрытием цикла [15], однако низкие значения константы скорости полимеризации и высокая скорость передачи цепи затрудняют получение достаточно высокомолекулярных образцов [16, 17]. Решение указанной проблемы –

проведение реакции под действием микроволнового излучения – стимулировало исследование ПАОЗН. Наиболее важным результатом здесь представляется то, что для ПАОЗН обнаружено увеличение связывания нерастворимых в воде лекарственных веществ по сравнению с ПАОЗЛ [9, 12, 18].

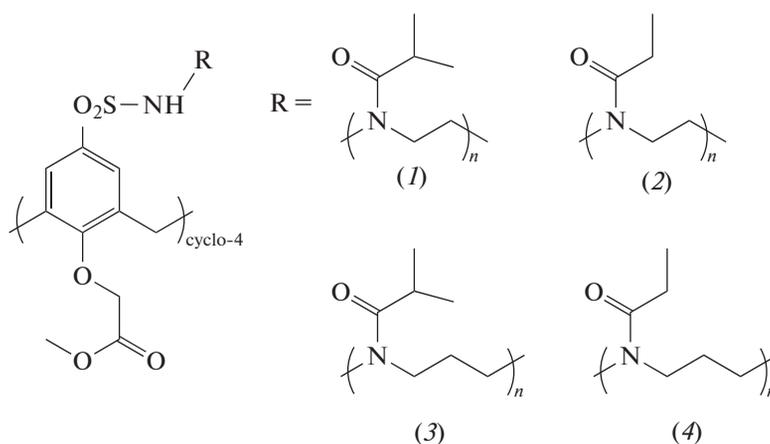
Отдельный интерес для медицины и биотехнологий, например для доставки лекарственных препаратов, для выборочной адгезии раковых клеток, в тканевой инженерии и клеточном захвате, представляют полимеры сложной архитектуры [19–22]. Данное обстоятельство активизировало исследования в области синтеза и установления свойств звездообразных псевдополипептоидов [23–29]. Наиболее подробно были изучены четырех- и восьмилучевые ПАОЗЛ с каликс[n]ареновым (KnA) центром ветвления. Для последних установлено влияние строения, длины и числа лучей на характер процессов самоорганизации на молекулярном уровне и агрегации в водных растворах. В частности, при исследовании звезд с сополимерными лучами, построенными из 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолиновых звеньев, выявлено, что характер самоорганизации определяется типом мономера, пре-

обладающего во внешнем сегменте луча. Температура фазового разделения зависит от плотности построенной из лучей “короны”, которая экранирует гидрофобный центр ветвления от растворителя. Так, в формировании свойств звездообразных ПАОЗЛ важную роль играет химическая структура и размер ядра. На примере восьмилучевых поли-2-изопропил-2-оксазолинов показано, что макромолекулы с массивным и более гидрофобным дендримерным ядром при нагревании раствора сначала компактизируются, а затем агрегируют, в то время как в образце с менее гидрофобным каликс [8]ареновым ядром, во всем изученном температурном интервале наблюдались только процессы агрегации [30].

В случае ПАОЗЛ звезд с КпА центром ветвления термочувствительность может зависеть от того, к какому ободу каликс[п]арена присоединяются лучи. Действительно, разное положение функциональных групп приводит к различным свойствам и самоорганизации производных каликс[п]аренов [31–33]. Влияние способа присоединения лучей к КпА было проанализировано при исследовании восьмилучевых поли-2-этил-2-оксазолина (ПЭОЗЛ) и поли-2-изопропил-2-

оксазолина (ПИПОЗЛ) [34]. Оказалось, что значения температуры фазового разделения T_1 в растворах звездообразных полимеров, в которых лучи присоединены к верхнему ободу К8А, заметно меньше значения T_1 для растворов ПАОЗЛ с центром ветвления, функционализированным по нижнему ободу. Данное различие обусловлено изменением конфигурации К8А при изменении положения прививки лучей. Аналогичный результат был получен при исследовании восьмилучевых звезд с блок-сополимерными лучами ПЭОЗЛ и ПИПОЗЛ, присоединенных к верхнему ободу К8А [35].

Цель настоящей работы – анализ роли конфигурации ядра в формировании поведения поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов в водном растворе и установление влияния химической структуры лучей, а также плотности образуемой ими “короны” на термочувствительные свойства полимерных звезд. Для решения поставленной задачи были исследованы четырехлучевые псевдо-полипептоиды с К4А центром ветвления К4А–ПИПОЗЛ (1), К4А–ПЭОЗЛ (2), К4А–ПИПОЗН (3) и К4А–ПЭОЗН (4):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез термочувствительных четырехлучевых псевдо-полипептоидов подробно описан в работе [36]. Там же определены молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики образцов в разбавленных растворах в хлороформе. Значения средне-весовой молекулярной массы M_w , массовой доли гидрофобных фрагментов ω и гидродинамического радиуса R_{h-D} макромолекул по данным цитируемой работы приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что радиусы R_{h-D} для исследованных полимеров совпадают в пределах экспериментальной погрешности, и, что наиболее важно при анализе термочувствительности в

водных растворах, значения ω различаются незначительно.

Процессы самоорганизации образцов в водных растворах исследовали методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии на приборе “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”, Россия) с диодным лазером “Photocor-DL” (длина волны $\lambda = 658.7$ нм) и коррелятором “Photocor-PC2” на 288 каналов. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью программного обеспечения DynalS. Значения концентрации растворов с варьировали в зависимости от строения лучей: 0.0050–0.025 г см⁻³ для К4А–ПЭОЗЛ и

Таблица 1. Молекулярно-массовые, структурные и гидродинамические характеристики изученных полимерных звезд по данным работы [36], а также средние значения гидродинамических радиусов R_f и R_s , вкладов в интегральную интенсивность светорассеяния S_f и S_s и относительной концентрации c_f и c_s макромолекул и агрегатов в водных растворах

Полимер	$M_w \times 10^{-3}$	ω , мас. %	R_{h-D} , нм	R_f , нм	R_s , нм	S_f , %	S_s , %	c_f^* , %	c_s^* , %
К4А–ПЭОЗЛ	11.5	8.4	3.1	3.0	69	9	81	93	7
К4А–ПИПОЗЛ	15.5	6.2	2.9	3.1	92	3	97	87	13
К4А–ПЭОЗН	11.65	8.3	3.0	3.1	80	4	96	89	11
К4А–ПИПОЗН	11.6	8.3	3.2	3.0	78	8	92	95	5

К4А–ПЭОЗН, 0.00050–0.010 г см⁻³ для К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПИПОЗН. Растворы фильтровали в обеспыленные ячейки с использованием полиамидных фильтров “Chromafil” (“Macherey-Nagel”, Германия) с размером пор 0.45 мкм. Температуру изменяли дискретно в интервале от 15 до 75°C, шаг изменения варьировали от 5 (при низких значениях температуры) до 1°C (вблизи интервала фазового разделения).

Процедура измерений описана в работе [37]. После установления заданной температуры анализировали зависимости интенсивности светорассеяния I и оптического пропускания I^* от времени t . При достижении постоянных во времени значений I и I^* измеряли гидродинамические радиусы R_h частиц, присутствующих в растворе, и их вклад S_i в суммарную интенсивность рассеянного света. В последнем случае исследовали угловые зависимости величин I , R_h и S_i в интервале углов рассеяния от 45° до 135°, чтобы доказать диффузионный характер мод, а также использовать экстраполированные значения R_h и S_i при обсуждении результатов. Для сохранения линейности прибора по I фиксируемое светорассеяние ослабляли так, чтобы измеряемое значение I не превышало 1.5 мВт. Для чего изменяли мощность лазера от 5 до 30 мВт и устанавливали на фотоприемник фильтры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ процессов самоорганизации звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН в водных растворах начнем с обсуждения результатов, полученных при низких значениях температуры. Так, при 21°C в растворах исследованных полимеров методом динамического рассеяния света зафиксированы частицы двух типов с гидродинамическими радиусами R_f (быстрая мода) и R_s (медленная мода), что для К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПИПОЗН иллюстрируют данные, представленные на рис. 1. В изученном интервале концентрации с радиусы R_f и R_s не зависят от нее (рис. 2). Средние по концентрации значения R_f и R_s приведены в табл. 1.

Размеры меньших частиц R_f в пределах экспериментальной погрешности совпадают с гидродинамическими радиусами R_{h-D} макромолекул исследованных полимеров, определенными в молекулярно-дисперсных растворах в хлороформе [36]. Можно предположить, что данные частицы являются изолированными макромолекулами звездообразных полимеров. Рассеивающие объекты с радиусом R_s , ответственные за медленную моду, – это агрегаты, формирование которых можно объяснить двумя причинами: взаимодействием гидрофобных каликс[4]ареновых ядер и образованием водородных связей вследствие дегидратации мономерных звеньев в лучах ПАОЗЛ и ПАОЗН. Возможность реализации второго механизма образования агрегатов при низких значениях температуры следует из того, что дегидратация ПИПОЗЛ начинается ниже 20°C [26, 38], а дегидратация ПЭОЗЛ – при температуре <40°C. Поскольку гидрофобность у ПАОЗН выше, чем у ПАОЗЛ, а температура фазового разделения и

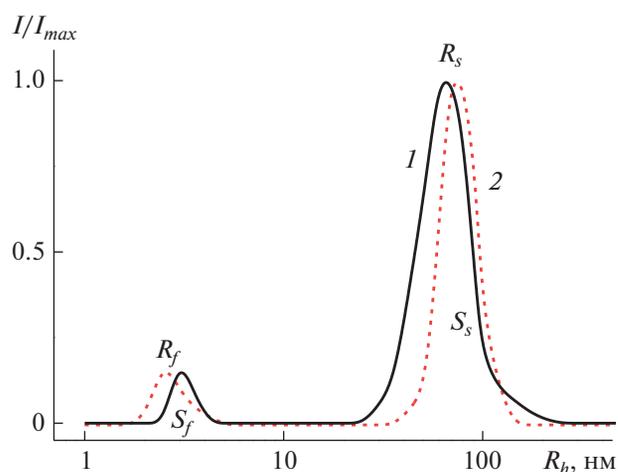


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического радиуса R_h рассеивающих объектов для водных растворов К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПИПОЗН при концентрации 0.0106 (1) и 0.0100 г см⁻³ (2) соответственно при $T = 21^\circ\text{C}$.

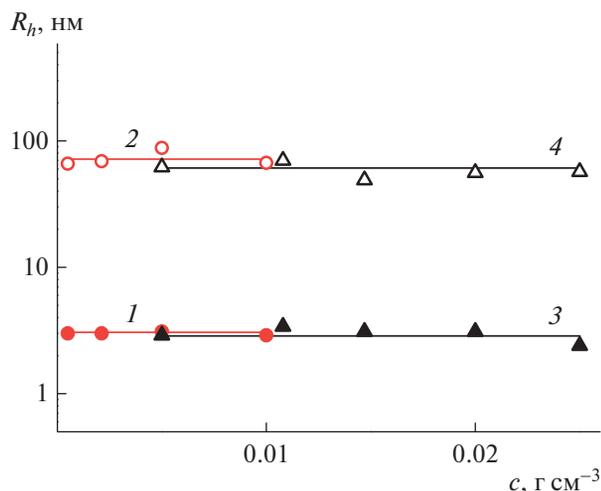


Рис. 2. Концентрационная зависимость гидродинамических радиусов R_f (1, 3) и R_s (2, 4) для водных растворов K4A–ПИПОЗН (1, 2) и K4A–ПЭОЗЛ (3, 4) при $T = 21^\circ\text{C}$.

нижние критические значения температуры растворения для растворов ПАОЗН гораздо ниже, чем для ПАОЗЛ [4, 12], можно с большой уверенностью утверждать, что дегидратация звеньев в цепях ПЭОЗН и ПИПОЗН начинается при более низких значениях, чем в случае ПЭОЗЛ и ПИПОЗЛ. Значения R_s в 20–30 раз больше радиусов R_f и достаточно сильно изменяются при переходе от полимера к полимеру (табл. 1), однако установить зависимость R_s от химического строения лучей, ММ полимера и доли гидрофобных фрагментов ω не представляется возможным.

Для всех изученных растворов вклад агрегатов S_s в суммарную интенсивность рассеянного света I намного превосходит вклад макромолекул S_f (рис. 1; табл. 1). Для каждого полимера S_s и S_f не зависят от концентрации раствора. Используя значения S_s и S_f , можно грубо оценить концентрацию макромолекул и агрегатов. Действительно, в соответствии с самыми общими представлениями о рассеянии света вклад i -го набора частиц $I_i = S_i I$ в интегральную интенсивность светорассеяния I описывается соотношением

$$I_i \sim c_i R_i^x, \quad (1)$$

где c_i и R_i — массовая концентрация и радиус i -х частиц соответственно [39, 40]. Показатель степени x зависит прежде всего от формы частиц. В случае исследованных полимеров в качестве модели для макромолекул можно использовать жесткую сферическую частицу ($x = 1$), поскольку макромолекулы звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН в селективных растворителях имеют форму, близкую к сферической [29, 41, 42]. Сферическая форма предсказана теоретически для полимерных

звезд с короткими лучами [43]. Для описания больших агрегатов достаточно хорошим приближением является клубкообразная конформация ($x = 2$) [44–46]. Отметим, что такой подход неоднократно применялся при анализе поведения звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН [27, 30, 41, 47].

Проведенная оценка показывает, что в растворах исследованных полимерных звезд преобладают макромолекулы, относительная массовая концентрация $c_f^* = c_f / (c_f + c_s)$ которых лежит в пределах от 87 до 95% (табл. 1, c_f и c_s — концентрация макромолекул и агрегатов соответственно). Близкие значения c_f^* были получены ранее для четырех- и восьмилучевых псевдо-полипептоидов вне зависимости от того, к нижнему или верхнему ободу каликс[n]арена присоединены лучи [26, 35, 47]. Тот факт, что не удалось проследить влияние строения ядра и лучей, числа и длины последних на значения c_f^* не удивляет. Во-первых, относительная экспериментальная погрешность определения S_i в случае их небольших значений ($S_i < 10\%$) может достигать 30%. Во-вторых, выбор простых моделей рассеивающих объектов при расчетах по формуле (1) вносит систематическую ошибку в значения c_i . Кроме того, использованный подход не учитывает различие в плотности макромолекул и агрегатов. Следовательно, приведенные в табл. 1 значения относительной концентрации макромолекул c_f^* и агрегатов $c_s^* = c_s / (c_f + c_s)$ нужно рассматривать как достаточно грубую оценку. Это, однако, не отвергает того, что при низких значениях температуры массовая концентрация индивидуальных макромолекул в растворах изученных ПАОЗЛ и ПАОЗН много больше доли макромолекул, формирующих агрегаты.

При нагревании растворов звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН в них происходит фазовый переход, что фиксируется методом турбидиметрии (рис. 3). Температура начала фазового разделения T_1 определена по началу спада оптического пропускания I^* . Температура, при которой I^* становится равным нулю или принимает минимальное значение, отмечает завершение фазового перехода по данным турбидиметрии. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света I немного сложнее. Значение I не изменяется до температуры T^* , а затем начинает увеличиваться. Скорость изменения I сначала увеличивается с повышением температуры, затем рост I замедляется, и интенсивность светорассеяния достигает максимального значения при температуре, соответствующей условию $I^* = 0$. Выше данной температуры обычно наблюдается спад I .

Зависимости интенсивности светорассеяния I от T определяются изменением состава и размеров рассеивающих объектов в растворах с температурой (рис. 4). Для изученных звездообразных

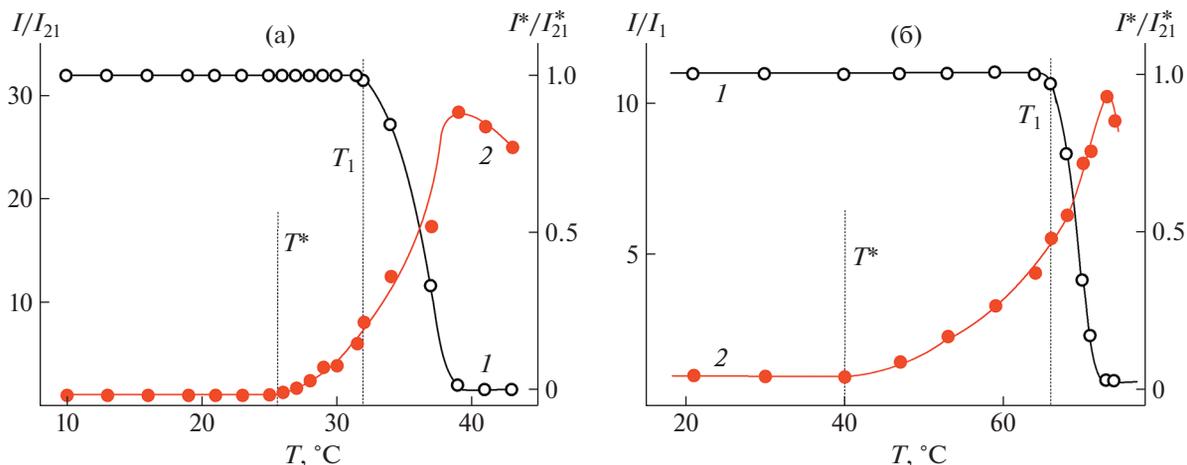


Рис. 3. Зависимости относительных величин оптического пропускания I^*/I_{21}^* (1) и интенсивности рассеянного света I/I_{21} (2) от температуры для растворов К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПЭОЗН при $c = 0.0050$ (а) и 0.0050 г см⁻³ (б) соответственно. I_{21} и I_{21}^* – интенсивность светорассеяния и оптическое пропускание при 21°С.

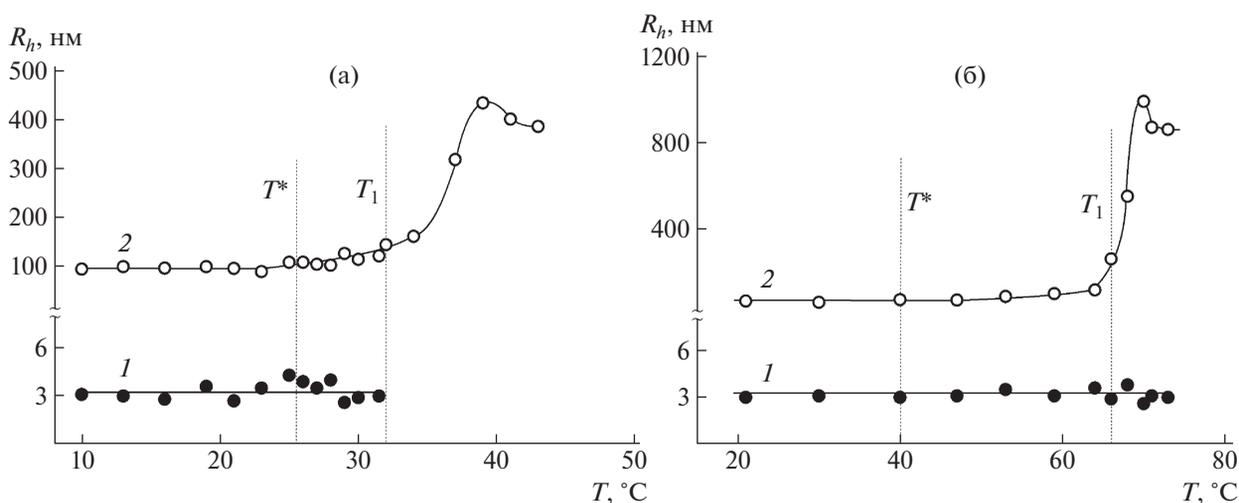


Рис. 4. Зависимости гидродинамических радиусов R_f (1) и размера агрегатов R_s (2) рассеивающих объектов от температуры для растворов К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПЭОЗН при концентрации $c = 0.0050$ (а) и 0.0050 г см⁻³ (б) соответственно.

полимеров гидродинамический радиус R_f макромолекул не зависит от температуры при $T < T_1$, а при температуре начала фазового разделения макромолекулы перестают фиксироваться методом динамического рассеяния света. Размер агрегатов R_s не изменяется при нагревании до температуры T^* . Выше T^* начинается рост R_s , который ускоряется при T_1 . В области высоких значений температуры радиус R_s уменьшается, что может отражать компактизацию макромолекул и, соответственно, агрегатов. Таким образом, в водных растворах К4А–ПАОЗЛ и К4А–ПАОЗН доминирующим процессом является агрегация. Это от-

личает исследованные полимеры от многих термочувствительных звездообразных псевдо-полипептоидов, лучи которых присоединены к нижнему ободу каликс[и]арена. Для таких полимеров при не очень высоких значениях температуры и, соответственно, при низкой степени дегидратации цепей ПАОЗЛ и ПАОЗН часто доминирует компактизация макромолекул и агрегатов [26, 47].

На рис. 5 представлены зависимости температуры фазового разделения T_1 от концентрации полимера для К4А–ПАОЗЛ и К4А–ПАОЗН. Для всех полимеров T_1 понижается при увеличении концентрации. Такое поведение типично для раз-

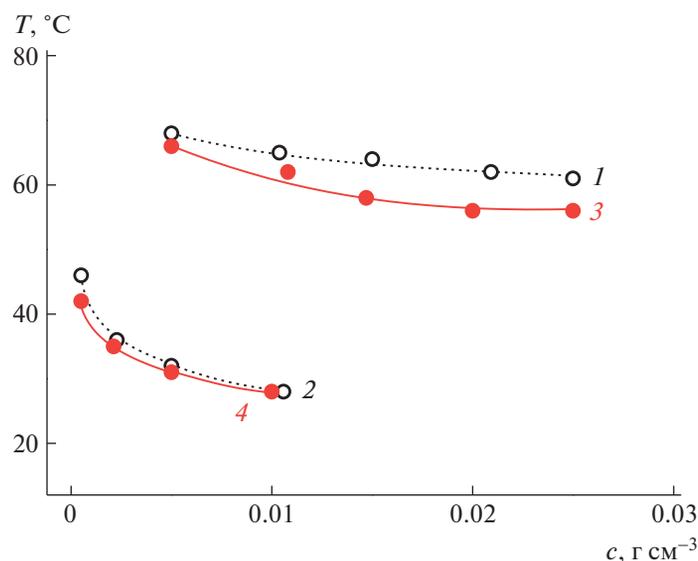


Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры фазового разделения T_1 для водных растворов K4A–ПЭОЗЛ (1), K4A–ПИПОЗЛ (2), K4A–ПЭОЗН (3) и K4A–ПИПОЗН (4).

бавленных растворов термочувствительных полимеров. Отметим, что для K4A–ПЭОЗН удалось определить нижнюю критическую температуру растворения, которая оказалась равной 56 °C. Как можно было ожидать, значения T_1 для полимеров с более массивными боковыми фрагментами в цепях лучей лежат значительно ниже, чем для K4A–ПЭОЗЛ и K4A–ПЭОЗН.

При переходе от ПЭОЗЛ к ПЭОЗН температура фазового разделения T_1 заметно понижается, что обусловлено большей гидрофобностью поли-2-алкил-2-оксазинов по сравнению с поли-2-алкил-2-оксазалинами [4, 27]. Однако для полимеров с изопропиловыми боковыми фрагментами, изменение T_1 очень невелико, оно составляет 4 °C для сильно разбавленных растворов и менее 1 °C при $c = 0.0100$ г см⁻³. Следовательно, в данном случае, скорее, можно свидетельствовать о тенденции к снижению температуры фазового разделения при удлинении мономерного звена на одну группу –CH₂–.

Для установления влияния конфигурации центра ветвления на температуру фазового разделения необходимо сравнить полученные результаты с данными для звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН, в которых лучи присоединены к нижнему ободу каликс[n]арена. Зависимость T_1 от концентрации для K4A–ПИПОЗЛ лежит на ~10 °C ниже аналогичной зависимости для четырехлучевого поли-2-изопропил-2-оксазолина K4A*–ПИПОЗЛ, в молекулах которого лучи присоединены к нижнему ободу K4A [41]. При этом молекулярные массы K4A–ПИПОЗЛ ($M_w = 15.5 \times 10^3$) и K4A*–ПИПОЗЛ ($M_w = 13 \times 10^3$ [41]) различают-

ся не очень сильно. Таким образом, как и в случае восьмилучевых ПАОЗЛ [34], изменение способа присоединения лучей к ядру приводит к изменению температуры фазового разделения для растворов четырехлучевых ПИПОЗЛ. Причиной данного эффекта является различие в конфигурации каликс[4]арена сравниваемых полимеров. Присоединение лучей к жесткому нижнему ободу способствует реализации “корзиноподобной” конфигурации (например, при конформации “конус”–каликс[4]арена) с достаточной большой высотой и относительно небольшим различием диаметров нижнего и верхнего ободов (рис. 6). Стерическое отталкивание лучей, присоединенных к “свободному” верхнему ободу, приводит к увеличению его диаметра. Соответственно, конфигурация ядра меняется, а именно уменьшается высота “корзины” (например, при реализации конформаций “частичный конус” или “1,2 Альтернат”) и центр ветвления становится похожим на тарелку или диск. В результате, экранирование гидрофобного ядра от воды лучами уменьшается, что и приводит к снижению температуры фазового разделения.

Подобная ситуация должна реализовываться и в макромолекулах K4A–ПЭОЗН. Однако значения T_1 для растворов K4A–ПЭОЗН совпадают с таковыми для растворов четырехлучевого поли-2-этил-2-оксазина (K4A*–ПЭОЗН), в котором лучи присоединены к нижнему ободу K4A [47]. Такое поведение можно объяснить различиями в длине лучей L_a и гидрофобности ω K4A–ПЭОЗН ($L_a = 10.2$ нм и $\omega = 8.4$ мас. % [36]) и K4A*–ПЭОЗН ($L_a = 6.6$ нм и $\omega = 18.3$ мас. % [47]). Как известно, уменьшение длины лучей и увеличение



Рис. 6. Схематическое изображение изменения конфигурации каликс 4]аренового ядра при функционализации по верхнему и нижнему ободам.

гидрофобности макромолекул приводит к снижению температуры фазового разделения. Если бы значения L_a и ω для сравниваемых полимеров были одинаковыми, то можно было бы ожидать, что T_1 для К4А*–ПЭОЗН была бы выше, чем для полимера с лучами, присоединенными к верхнему ободу каликс[4]арена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Взаимодействие гидрофобных каликс[4]ареновых ядер и образование водородных связей вследствие дегидратации мономерных звеньев в лучах ПАОЗЛ и ПАОЗН приводит к формированию надмолекулярных структур в водных растворах изученных полимерных звезд уже при низких значениях температуры. Гидродинамические размеры агрегатов не зависят от химического строения лучей, ММ полимера и доли гидрофобных фрагментов ω . Напротив, массовая доля макромолекул в агрегатах невысока: ни для одного из изученных полимеров c_s^* не превышает 13%, в то время как относительная массовая концентрация макромолекул в растворах c_f^* находится в интервале от 87 до 95%.

При нагревании в водных растворах звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН происходит структурно-фазовый переход. Доминирующим процессом является агрегация, что отличает исследованные полимеры от большинства термочувствительных звездообразных псевдо-полипептидов, лучи которых присоединены к нижнему ободу каликс[n]арена. В растворах последних при невысоких значениях температуры доминирует компактизация макромолекул.

Как можно было ожидать, температура фазового разделения для растворов ПЭОЗЛ несколько выше, чем для растворов ПЭОЗН, что объясняется большей гидрофобностью ПЭОЗН. Показано,

что изменение конфигурации ядра, вызванное изменением способа присоединения лучей – по верхнему или нижнему ободу каликс[4]арена, влияет на температуру фазового разделения. В случае функционализации жесткого нижнего обода каликс[n]арен по форме напоминает баскетбольную корзину, а если лучи присоединены к верхнему ободу, то их стерические взаимодействия приводят к конфигурации ядра типа “тарелка” или “диск”. В последнем случае гидрофобное ядро гораздо хуже экранировано лучами от растворителя, способствуя снижению температуры фазового разделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2699.2021.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de la Rosa V.R.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2014. V. 25. P. 1211.
2. *Rossegger E., Schenk V., Wiesbrock F.* // Polymers. 2013. V. 5. P. 956.
3. *Hoogenboom R., Schlaad H.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 24.
4. *Zahoranová A., Luxenhofer R.* // Adv. Healthcare Mater. 2021. Art. 2001382.
5. *Kobayashi S., Igarashi T., Moriuchi Y., Saegusa T.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 535.
6. *Kempe K.* // Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 218. № 11. P. 1700021.
7. *Weber C., Wagner M., Baykal D., Hoeffner S., Paulus R.M., Festag G., Altuntas E., Schacher F.H., Schubert U.S.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 13. P. 5107.
8. *Dworak A., Trzebicka B., Kowalczyk A., Tsvetanov C., Rangelov S.* // Polymery. 2014. V. 59. № 1. P. 88.
9. *Lübtow M.M., Hahn L., Haider M.S., Luxenhofer R.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 32. P. 10980.
10. *Oleszko-Torbus N., Waiach W., Utrata-Wesołek A., Dworak A.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 19. P. 7636.

11. *Verbraeken B., Monnery B.D., Lava K., Hoogenboom R.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 88. P. 451.
12. *Sedlacek O., Hoogenboom R.* // Adv. Ther. 2019. V. 3. № 1. P. 1900168.
13. *Morgese G., Verbraeken B., Ramakrishna S.N., Gombert Y., Cavalli E., Rosenboom J.-G., Zenobi-Wong M., Spencer N.D., Hoogenboom R., Benetti E.M.* // Angew. Chem. 2018. V. 130. № 1. P. 11841.
14. *Oleszko-Torbus N.* // Polym. Rev. 2021. V. 61 (in press).
15. *Kobayashi S., Igarashi T., Moriuchi Y., Saegusa T.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 535.
16. *Lambermont-Thijs H.M.L., Fijten M.W.M., van der Linden A.J.T., van Lankvelt B.M., Bloksma M.M., Schubert U.S., Hoogenboom R.* // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 4320.
17. *Levy A.J., Litt M.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1967. V. 5. P. 881.
18. *Haider M.S., Lübtow M.M., Endres S., Forster S., Flegler V.J., Böttcher B., Aseyev V., Pöppler A.-C., Luxenhofer R.* // ACS Appl. Mat. Interf. 2020. V. 12. № 22. P. 24531.
19. *Schlaad H., Diehl C., Gress A., Meyer M., Demirel A.L., Nur Y., Bertin A.* // Macromol. Rapid Commun. 2010. V. 31. № 6. P. 511.
20. *Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7214.
21. *Luef K.P., Petit C., Ottersbock B., Oreski G., Ehrenfeld F., Grassl B., Reynaud S., Wiesbrock F.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 88. P. 701.
22. *Dargaville T.R., Forster R., Farrugia B.L., Kempe K., Voorhaar L., Schubert U.S., Hoogenboom R.* // Macromol. Rapid. Commun. 2012. V. 33. № 19. P. 1695.
23. *Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebiecka B., Dworak A.* // Polym. Int. 2011. V. 60. P. 1001.
24. *Ten'kovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I.* // Polymer Science B. 2012. V. 54. P. 142.
25. *Amirova A., Rodchenko S., Makhmudova Z., Cherkaev G., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 4. P. 1600387.
26. *Kirila T.Yu., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 6. P. 826.
27. *Kirila T., Smirnova A., Aseyev V., Tenkovtsev A., Tenhu H., Filippov A.* // Polymers. 2021. V. 13. № 9. P. 1429.
28. *Kirila T., Smirnova A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Polymers. 2021. V. 13. № 7. P. 1152.
29. *Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 156. P. 110637.
30. *Amirova A., Rodchenko S., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // J. Polym. Res. 2017. V. 24. № 8. P. 124.
31. *Shinkai S., Arimura T., Araki K., Kawabata H., Satoh H., Tsubaki T., Manabe O., Sunamoto J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1989. V. 10. P. 2039.
32. *Baldini L., Casnati A., Sansone F., Ungaro R.* // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 254.
33. *Nimsea S.B., Kim T.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 366.
34. *Amirova A., Tobolina A., Kirila T., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Int. J. Polym. Anal. Char. 2018. V. 23. № 3. P. 278.
35. *Kirila T., Amirova A., Blokhin A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 2507.
36. *Blokhin A.N., Kirila T.Yu., Kozina N.D., Razina A.B., Filippov A.P., Tenkovtsev A.V.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 247.
37. *Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 239.
38. *Katsumoto Y., Tsuchiizu A., Qiu X.P., Winnik F.M.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 8. P. 3531.
39. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions* / Ed. by *P. Kratochvil*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
40. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* / Ed. by *W. Schärftl*. Berlin: Springer, 2007.
41. *Amirova A.I., Golub O.V., Kirila T.U., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Colloid Polym. Sci. 2016. V. 294. № 6. P. 947.
42. *Smirnova A.V., Kirila T.U., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Int. J. Polym. Anal. 2017. V. 22. № 8. P. 687.
43. *Daoud M., Cotton J.P.* // J. Phys. 1982. V. 43. P. 531.
44. *Dimitrov I., Trzebiecka B., Muller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 11. P. 1275.
45. *Steinschulte A.A., Schulte B., Erberich M., Borisov O.V., Plamper F.A.* // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 4. P. 504.
46. *Steinschulte A.A., Schulte B., Rutten S., Eckert T., Okuda J., Moller M., Schneider S., Borisov O.V., Plamper F.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 10. P. 4917.
47. *Kirila T.U., Smirnova A.V., Filippov A.S., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Eur. Polym. J. 2019. V. 120. P. 109215.

УДК 541.64:539.199

АМФИФИЛЬНЫЕ БЛОК-ПРИВИТЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ АВА-ТИПА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА

© 2022 г. И. В. Иванов^{а,*}, А. В. Кашина^а, Н. В. Кукаркина^а, А. В. Якиманский^а^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: ivanpsg1990@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 04.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Синтезированы новые амфифильные молекулярные щетки смешанной блок-привитой топологии АВА-типа с центральным блоком В – молекулярной щеткой с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты и А – гидрофобными периферийными цепями полиметилметакрилата. Для синтеза целевых сополимеров предложен подход, основанный на комбинации метода радикальной полимеризации с переносом атома АТРР и “клик”-химии в варианте Cu(I)-катализируемого циклоприсоединения азидов и алкинов. Для реализации предложенного подхода разработана методика синтеза гетерофункциональных полиимидных макроинициаторов, содержащих в каждом звене АТРР-инициирующие группы и способные участвовать в “клик”-реакции концевые алкинильные группы. Далее на таких инициаторах осуществлен синтез четко определенных блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа. Сначала с помощью АТРР в контролируемом режиме синтезированы периферийные цепи полиметилметакрилата с последующей функционализацией их азидными группами. Затем с помощью метода “клик”-химии эти цепи прививали к концевым алкинильным группам гетерофункционального инициатора. Введение гидрофильных боковых цепей в блок В осуществляли способом “прививка от” методом АТРР в несколько стадий через промежуточное образование регулярно привитого форполимера с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата). На последней стадии в результате селективного кислотного гидролиза сложноэфирных групп боковых цепей в блоке В получены амфифильные мультикомпонентные щетки с гидрофильными звеньями полиметакриловой кислоты в боковых цепях. Протестирована возможность последовательного и одновременного проведения АТРР и “клик”-химии.

DOI: 10.31857/S2308114722700042

ВВЕДЕНИЕ

С развитием контролируемой/“живой” радикальной полимеризации синтез полимеров сложной архитектуры с четко определенной структурой привлек значительный интерес в течение последних нескольких десятилетий, поскольку позволяет разрабатывать новые полимерные материалы с набором уникальных свойств. К одним из наиболее перспективных макромолекулярных структур относятся молекулярные щетки – привитые сополимеры регулярного строения с плотно привитыми узкодисперсными боковыми цепями [1, 2]. Вследствие компактной разветвленной структуры и устойчивой цилиндрической формы молекулярные щетки стали уникальным классом наноструктурированных полимеров [3–5].

В отличие от линейных полимеров разветвленная архитектура молекулярных щеток предлагает более широкий спектр структурных параметров, таких как состав и длина боковых и основной цепей, плотность прививки, а также более высокое содержание реактивных групп, которые можно использовать для регулирования физико-химических свойств материалов на их основе [6].

В последние годы активно развивается дизайн, разработка методов синтеза и исследование свойств молекулярных полимерных щеток сложной архитектуры, включающих более двух типов полимерных блоков, с различным типом их распределения [7–9]. Введение в подобные мультикомпонентные сополимеры блоков, обладающих амфифильностью, термо- и рН-чувствительно-

стью, не только придает данные свойства сополимеру, но и обуславливает зависимость их проявления от структурных параметров [10–12]. Это позволяет целенаправленно регулировать свойства молекулярных щеток путем варьирования параметров структуры. Одним из важнейших свойств таких сополимеров является способность к самоорганизации макромолекул в растворе или в массе и чувствительность образующихся структур к внешним воздействиям [13, 14]. Среди направлений практического применения подобных сополимеров наиболее перспективным является их использование в медицине, биохимии и микроэлектронике [15–18].

Однако мультикомпонентные молекулярные щетки сложной архитектуры редко удается синтезировать в рамках одного способа прививки и метода. Все активнее разрабатываются подходы, основанные на комбинации различных методов контролируемой полимеризации [19–21]. Для реализации этих подходов необходимо использовать гетерофункциональные инициаторы, в которых либо изначально содержатся несколько типов функциональных групп, способных параллельно или последовательно инициировать каждый из процессов [22], либо на стадии инициирования или обрыва полимеризации первого мономера нужно вводить функциональную группу, инициирующую полимеризацию следующего мономера [3]. Метод постмодификации более прост в исполнении, однако необходимость в промежуточной защите функциональных групп и дальнейших этапах их преобразования ограничивает его использование. Применение гетерофункциональных инициаторов более эффективно при полимеризации химически несовместимых мономеров. Такие инициаторы содержат две или более инициирующие группы разной природы, и каждая функциональность является селективной для различного механизма полимеризации [23]. Используя данный подход, можно синтезировать молекулярные щетки, имеющие в своей структуре несовместимые блоки без необходимости дальнейших преобразований или этапов защиты [24, 25].

Ранее наши исследования были направлены на вариацию сополимерного дизайна молекулярных щеток вдоль боковых цепей. Были синтезированы амфифильные мультикомпонентные молекулярные щетки с гидрофобной полиимидной основной цепью и амфифильными диблок-сополимерными боковыми цепями, содержащими внутренние гидрофильные блоки полиметакриловой кислоты и внешние гидрофобные блоки полиметилметакрилата [26]. На основе кинетических исследований и определения молекулярно-массовых характеристик продуктов полимериза-

ции были установлены условия синтеза, позволяющие контролируемо регулировать плотность прививки и длину гидрофильного и гидрофобного блоков в боковых цепях. Проведено исследование процессов самоорганизации синтезированных амфифильных молекулярных щеток с блок-сополимерными боковыми цепями в ряде селективных и неселективных растворителей методами молекулярной гидродинамики и оптики [27]. Установлено влияние архитектуры, структурных параметров макромолекул (плотность прививки боковых цепей, длина и распределение цепей) и гидрофильно-гидрофобного баланса компонентов на строение и конформационные характеристики мицеллоподобных наноструктур, образующихся в результате самоорганизации в селективном растворителе.

Дальнейшее развитие наших исследований включает вариацию сополимерного дизайна вдоль основной цепи щеток, а также в обоих направлениях. Настоящая работа направлена на разработку подходов к синтезу и характеристике амфифильных мультикомпонентных блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа ПММА–блок–(ПИ–прив–ПМАК)–блок–ПММА с центральным блоком В – молекулярной щеткой с полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) и А – периферийными гидрофобными цепями полиметилметакрилата. Для синтеза целевых сополимеров предложен подход, основанный на комбинации методов ATRP и “клик”-химии в варианте Cu(I)-катализируемого циклоприсоединения азидов и алкинов (copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, CuAAC). Для реализации этого подхода разработаны условия синтеза гетерофункциональных мультицентровых полиимидных макроинициаторов, содержащих α -бромэфирные группы в каждом повторяющемся звене и алкильные группы в концевых звеньях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

4,4'-(1,3-фенилен-диокси)-бисфталевый ангидрид (99%, “Ambinter Stock Screening Collections”) сушили при 140°C под вакуумом. Дигидрохлорид 2,4-диаминофенола (98%, “Lancaster”), перед синтезом предварительно сушили при 100°C под вакуумом.

N-метил-2-пирролидон (МП) (98%, “Aldrich”), ДМФА квалификации х.ч. (“Вектон”), толуол квалификации ч.д.а. (“Вектон”) сушили при нагревании с безводным гидридом кальция (99.9%, “Aldrich”), затем перегоняли в вакууме. Метилметакрилат (ММА) (99%, “Aldrich”) и *трет*-бутил-

метакрилат (ТБМА) (98%, “Aldrich”) перед использованием дважды перегоняли в вакууме. CuCl ($\geq 99\%$, “Aldrich”) и CuBr (98%, “Acros Organics”) очищали от примесей Cu(II) выдерживанием в ледяной уксусной кислоте (двое суток, периодически перемешивая). Порошок отфильтровывали, промывали метанолом квалификации х.ч. (“Вектон”) и сушили в вакууме при 35–40°C в течение недели. Хлористый метилен квалификации х.ч. (“Вектон”), тетрагидрофуран квалификации х.ч. (“Вектон”) сушили над гидридом кальция и перегоняли. Этил-2-бромизобутират (98%, “Acros Organics”), 2-бром-изобутироилбромид (98%, “Aldrich”), триэтиламин ($\geq 99\%$, “Aldrich”), 3-аминофенилацетилен (АФА) (98%, Acros Organics), азид натрия ($\geq 99.5\%$, “Aldrich”), пиридин (99.8%, “Aldrich”), анизол (99.7%, “Aldrich”), трифторуксусную кислоту (99%, “Aldrich”), 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин (dNbpy) (97%, “Aldrich”), N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамин (PMDETA) (99%, “Aldrich”), 1,1',4,7,10,10'-гексаметилтриэтилентетрамин (НМТЕТА) (97%, “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Синтез гетерофункциональных гидроксилсодержащих полиимидов

Синтез гетерофункциональных алкинил-терминированных полиимидов, содержащих в каждом повторяющемся звене функциональные группы ОН, осуществляли по стандартной методике в растворе МП. На первой стадии проводили поликонденсацию диамина и диангидрида при комнатной температуре. В атмосфере аргона навеску 2,4-диаминофенол дигидрохлорида (0.794 г, 4 ммоль), 6.12 мл МП и 1.3 мл пиридина помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл. Далее при интенсивном перемешивании к полученной смеси прибавляли 4,4'-(1,3-фенилен-диокси)-бисфталевый ангидрид (1.8 г, 4.5 ммоль) в три порции с интервалом 15 мин. Реакцию продолжали в течение 12 ч. Далее в токе аргона вносили АФА (0.105 г, 0.9 ммоль). Получили 30%-ный раствор полиамидокислоты. На следующей стадии раствор разбавляли МП до концентрации 20 мас. % и проводили внутримолекулярную реакцию циклодегидратации полиамидокислоты при 170–180°C в течение 4 ч с азетропной отгонкой воды с толуолом. Полученный гетерофункциональный ПИ высаживали в метанол, промывали осадителем, фильтровали и сушили в вакууме при 50°C в течение 1 суток.

Синтез гетерофункциональных мультицентровых полиимидных макроинициаторов

В 15%-ный раствор гетерофункционального гидроксилсодержащего ПИ в пиридине в токе ар-

гона вносили иодид калия. Затем к полученному раствору, охлажденному до $-2...0^\circ\text{C}$, прикапывали раствор 2-бром-изобутироилбромид в ТГФ при интенсивном перемешивании и охлаждении. Мольное соотношение фрагмент ПИ, входящий на одну группу ОН в концевом звене : бромангидрид : иодид калия составляло 1 : 2 : 10. Реакционную смесь при охлаждении и перемешивании выдерживали в течение 4 ч, затем температуру повышали до комнатной, после чего фильтровали. Продукт реакции высаживали из фильтрата в метанол, осадок отфильтровывали и многократно промывали водой и этанолом. Выделенный полимерный продукт сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы.

Синтез линейных цепей полиметилметакрилата

Типичная процедура синтеза была следующая. В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, в токе аргона вносили dNbpy (0.051 г, 0.12 ммоль) и этил-2-бром-изобутират (9.4 мкл, 0.06 ммоль). Содержимое колбы растворяли в МП (3.64 мл), перемешивая смесь до полного растворения порошка. В токе аргона в реакционную смесь с помощью продутного аргоном шприца вводили ММА (4 мл, 37.4 ммоль). Колбу герметично закрывали септой и трижды проводили цикл замораживание–вакуумирование–размораживание (продолжительность вакуумирования составляла 15 мин). Затем в колбу в токе аргона добавляли навеску CuCl (0.006 г, 0.06 ммоль). Для полного удаления кислорода из реакционной смеси повторяли цикл замораживание–вакуумирование–размораживание. Затем колбу с подготовленной реакционной смесью заполняли аргоном и при перемешивании со скоростью 800 об/мин термостатировали в масляной бане в течение 1 ч при 80°C.

После заданной продолжительности синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и, вскрыв септу, переносили в стакан, разбавив в 2 раза ТГФ. Для удаления солей меди смесь пропускали через колонку, заполненную Al_2O_3 , после чего концентрировали с помощью ротационного испарителя. Продукт полимеризации ММА высаживали в метанол. Отфильтрованный порошок сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы.

Синтез линейных цепей полиметилметакрилата с концевыми азидными группами ПММА(N_3)

В раствор ПММА в ДМФА (5 мас. %) вносили азид натрия (пятикратный избыток по отношению к иницирующим группам) (0.0104 г). После

перемешивания в течение 24 ч при комнатной температуре полимер высаживали в метанол, осадок отфильтровывали и промывали метанолом. Полимер сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы.

*Синтез блок-привитых молекулярных щеток
ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА
в режиме “one-pot”*

Типичная синтетическая процедура была следующая. В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, в токе аргона вносили навеску гетерофункционального полиимидного макроинициатора (ПИИ) (0.05 г, 0.077 ммоль) АТРР-инициирующих групп, 0.004 ммоль алкинильных групп), ПММА(N₃) (0.117 г, 0.006 ммоль). Затем с помощью продутного аргоном шприца последовательно добавляли МП (8.51 мл), РМДЕТА (16.1 мкл, 0.077 ммоль) и ТБМА (2.5 мл, 15.4 ммоль). Колбу герметично закрывали септой и трижды проводили цикл замораживание–вакуумирование–размораживание (продолжительность вакуумирования составляла 15 мин). Затем в колбу в токе аргона вводили навеску CuCl (0.008 г, 0.077 ммоль). Для полного удаления кислорода из реакционной смеси повторяли цикл замораживание–вакуумирование–размораживание. После этого колбу с подготовленной реакционной смесью заполняли аргоном и при перемешивании со скоростью 800 об/мин термостатировали в масляной бане в течение 1 суток при 70°C.

Методика выделения и очистки блок-привитых молекулярных щеток ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА аналогична описанной выше методике синтеза линейного блока ПММА.

*Синтез прекурсорного триблок-сополимера
ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА*

Синтезированный ПММА с азидными функциональными группами ПММА(N₃) прививали к концевым алкинильным группам ПИИ. Типичная синтетическая процедура была следующая. В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, в токе аргона вносили навеску ПИИ (0.01 г, 0.008 ммоль алкинильных групп) и ПММА(N₃) (0.234 г, 0.012 ммоль). Затем с помощью продутного аргоном шприца последовательно вносили ДМФА (2 мл), РМДЕТА (1.6 мкл, 0.008 ммоль). Колбу герметично закрывали септой и трижды проводили цикл замораживание–вакуумирование–размораживание (продолжительность вакуумирования составляла 15 мин). Затем

в колбу в токе аргона вносили навеску CuBr (0.0011 г, 0.008 ммоль). Для полного удаления кислорода из реакционной смеси повторяли цикл замораживание–вакуумирование–размораживание. После этого колбу с подготовленной реакционной смесью заполняли аргоном и при перемешивании со скоростью 800 об/мин термостатировали в масляной бане в течение 1 суток при 70°C.

Методика выделения и очистки триблок-сополимеров ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА аналогична описанной выше методике синтеза линейного блока ПММА.

*Синтез блок-привитых щеток ПММА–блок–
(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА в рамках
двухстадийной методики*

Триблок-сополимер ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА использовали для прививки в центральный блок боковых цепей ПТБМА. Для этого в колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, в токе аргона добавляли навеску ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА (0.05 г, 0.077 ммоль АТРР-инициирующих групп). Затем с помощью продутного аргоном шприца последовательно вводили МП (8.51 мл), РМДЕТА (16.1 мкл, 0.077 ммоль) или НМТЕТА (32.4 мкл, 0.077 ммоль) и ТБМА (2.5 мл, 15.4 ммоль). Колбу герметично закрывали септой и трижды проводили цикл замораживание–вакуумирование–размораживание (продолжительность вакуумирования составляла 15 мин). Затем в колбу в токе аргона добавляли навеску CuCl (0.008 г, 0.077 ммоль). Для полного удаления кислорода из реакционной смеси повторяли цикл замораживание–вакуумирование–размораживание. После этого колбу с подготовленной реакционной смесью заполняли аргоном и при перемешивании со скоростью 800 об/мин термостатировали в масляной бане при температуре 70 или 50°C соответственно.

Методика выделения и очистки блок-привитых щеток-прекурсоров ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА аналогична описанной выше методике синтеза линейного блока ПММА.

*Синтез амфифильных блок-привитых щеток
ПММА–блок–(ПИ–прив–ПМАК)–блок–ПММА*

В раствор сополимера ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА концентрации 4 мас. % в свежеперегнанном хлористом метиле добавляли рассчитанное количество свежеперегнанной трифторуксусной кислоты. Реакцию проводили при комнатной температуре при перемешивании.

вании в течение 24 ч, затем растворитель выпаривали, осадок пересаждали из этилового спирта в хлористый метилен. Полимер сушили в вакууме при 50°C.

Выделение линейных цепей ПТБМА, ПММА из блок-привитых сополимеров

Навеску блок-привитого триблок-сополимера (0.1 г) растворяли в 15 мл свежеперегнанного ТГФ, затем добавляли 10 мл 5%-ного раствора КОН в CH₃ОН. Реакционную смесь выдерживали в стеклянной емкости с винтовой крышкой ("Schott Duran", Germany) в течение 3 суток при 90°C. По окончании реакции смесь нейтрализовали соляной кислотой, затем продукт концентрировали и высаживали в воду, промывали осадителем (водой) и сушили при 50°C в вакууме.

Методы характеристики синтезированных блок-привитых сополимеров

Конверсию метакрилатов в процессе полимеризации определяли методом газовой хроматографии. Для этого в реакционную смесь вместе с растворителем вводили внутренний стандарт — анизол (5 мас. % от концентрации мономера). В заданные промежутки времени реакции из герметично закрытой реакционной колбы с помощью продутого аргоном микрошприца отбирали пробы реакционной смеси и растворяли в МП. Конверсию мономера определяли хроматографически по уменьшению площади пика мономера по отношению к площади пика внутреннего стандарта. Кинетические исследования выполняли с помощью газового хроматографа "Shimadzu GC-2010 Plus", снабженного пламенно-ионизационным детектором, с использованием капиллярной колонки "Agilent J&W DB-WAX GC Column" (30 м, 0.53 мм, 0.50 мкм). Температура детектора и инжектора составляла 250°C.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе "Bruker AC-400" (400.1 МГц) относительно сигналов растворителя (DMCO-d₆, CDCl₃). ИК-спектры полимеров записывали на фурье-спектрометре "Vertex 70" ("Bruker") в режиме многократного нарушенного полного внутреннего отражения с разрешением 4 см⁻¹, число сканов 30.

Молекулярно-массовые характеристики исходных ПИИ, блок-привитых щеток и выделенных из них боковых цепей определяли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии.

ЭЖХ-анализ полимерных продуктов проводили, используя хроматографический комплекс "Agilent-1260 Infinity", оборудованный двумя ко-

лонками с сорбентом PLgel MIXED-C (размер колонок 7.5 × 300 мм, размер частиц 5 мкм). Режим элюирования изократический, элюент — ДМФА, содержащий 0.1 моль/л LiBr, скорость потока элюента 1 мл/мин, температура 50°C. Молекулярно-массовые характеристики образцов определяли по данным рефрактометрического и вискозиметрического детекторов в комбинации с детектором по светорассеянию, что позволяет не использовать калибровочные стандарты. ЭЖХ-анализ выделенных боковых цепей выполняли на хроматографе "Prominence" ("Shimadzu"), оснащенном рефрактометрическим детектором, на колонке HR 4E ("Waters") с сорбентом μ-styrogel (7.8 × 300 мм, 5 мкм). Режим элюирования изократический, элюент — ТГФ, скорость потока 0.5 мл/мин, температура 40°C. Молекулярно-массовые характеристики образцов определяли по полистирольным стандартам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза амфифильных блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа ПММА—блок—(ПИ—прив—ПМАК)—блок—ПММА с центральным блоком В — молекулярной щеткой с полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) и А — периферийными гидрофобными цепями полиметилметакрилата предложен подход, основанный на комбинации методов радикальной полимеризации с переносом атома АTRP и "клик"-химии.

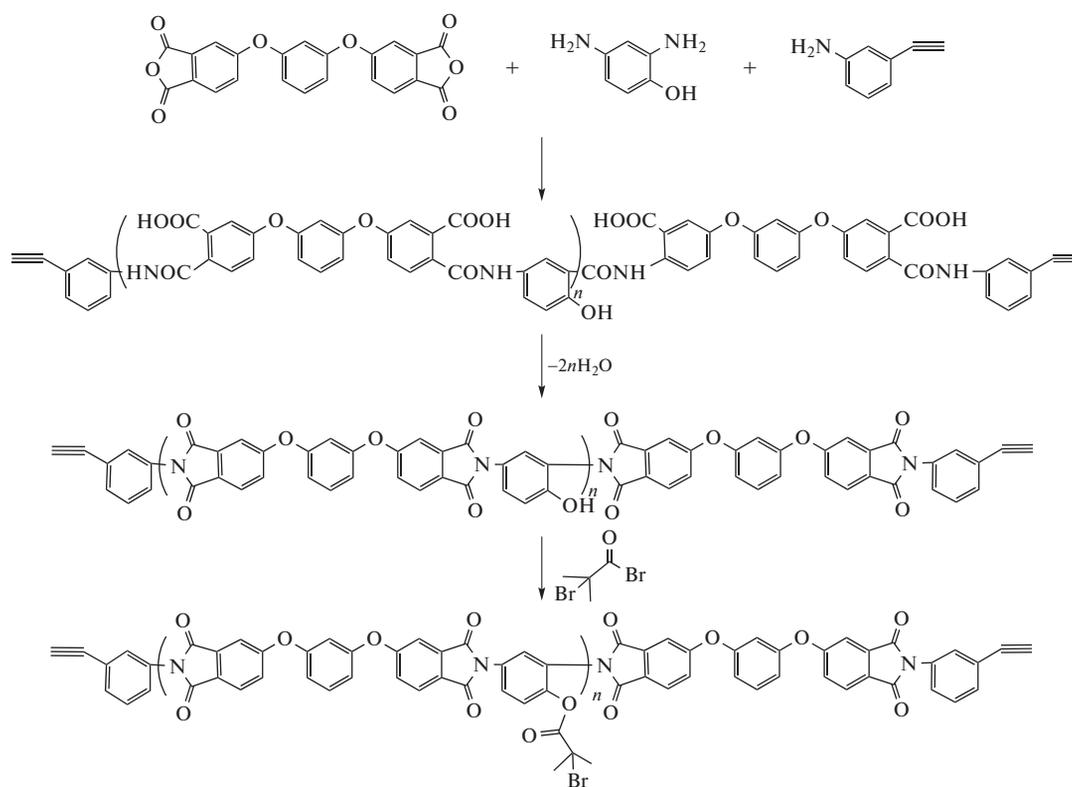
Cu(I)-катализируемое циклоприсоединение азидов и алкинов (copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, CuAAC) — высокоэффективная реакция сочетания — привлекает большое внимание в связи с высокой специфичностью и толерантностью к присутствию многих функциональных групп [28]. Метод АTRP активно используют для макромолекулярного дизайна сополимеров сложной архитектуры с заданными структурными параметрами и узким молекулярно-массовым распределением [29]. Поскольку и АTRP, и реакция CuAAC протекают с участием каталитических комплексов на основе солей Cu(I), их сочетание перспективно для проведения одnoreакторного синтеза целевых блок-привитых молекулярных щеток.

Синтез гетерофункциональных полиимидных макроинициаторов

Для реализации предложенного подхода к получению целевых сополимеров разработана

методика синтеза гетерофункциональных мультицентровых полиимидных макроинициаторов, содержащих в каждом звене АТРР-ини-

цирующие группы и способные участвовать в “клик”-реакции концевые алкинильные группы:



Для этого на первой стадии были получены образцы алкинил-терминированного ПИ с боковыми фенольными группами в каждом звене. Синтез проводили по стандартной двухстадийной схе-

ме получения ПИ через промежуточное получение полиаминокислоты на основе 4,4'-(1,3-фенилен-диоокси)-бисфталевого ангидрида (рДА) и 2,4-диаминофенола (ДАФ) в растворе в МП и ее высокотемпературную дегидроциклизацию (имидизацию) в нативном растворе [30–32]. Для введения в концевые звенья полимера алкинильных функциональных групп часть диамина заменяли содержащим алкинильную группу моноамином АФА, сохраняя при этом эквимольное соотношение диангидридных и диаминных групп. Мольное соотношение мономеров рДА : ДАФ : АФА = 1.0 : 0.9 : 0.2. При проведении поликонденсации протестированы два способа введения в реакционную среду АФА. В первом (табл. 1, способ 1) АФА растворяли в МП одновременно с ДАФ, после чего при интенсивном перемешивании в инертной атмосфере (Ar) вводили рДА. Во втором (табл. 1, способ 2) сначала в раствор ДАФ аналогичным образом добавляли рДА, а АФА – через 12 ч после начала синтеза.

Таблица 1. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики гетерофункционального полиимидного макроинициатора (соотношение рДА : ДАФ : АФА = 1.0 : 0.9 : 0.2, растворитель МП, $T = 25^\circ\text{C}$, время 24 ч)

Образец, №	Полиимид		Полиимидный макроинициатор	
	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
1*	–	–	29.1	1.27
2**	19.5	1.15	25.6	1.54

* АФА вносили в реакционную колбу одновременно ДАФ и рДА
 ** через 12 ч после начала синтеза.

Прохождение поликонденсации и структуру синтезированных ПИ подтверждали методами ЯМР- (рис. 1а) и ИК-спектроскопии (рис. 1б).

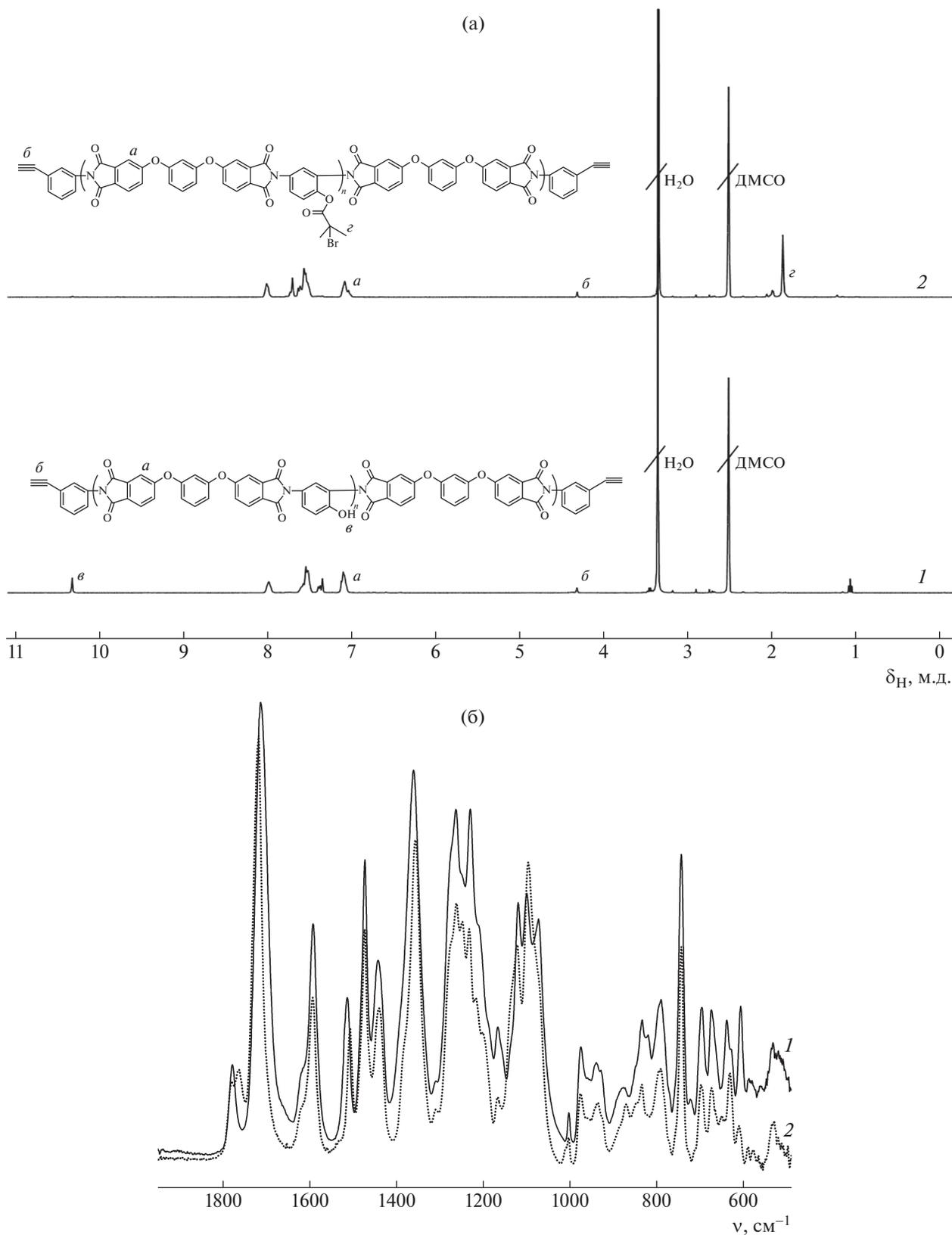


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ИК-спектры (б) гидроксилсодержащего полиимида с концевыми алкильными группами (1) и мультицентрового полиимидного макроинициатора с 2-бром-изобутиратными инициирующими группами и концевыми алкильными группами (2).

Наличие алкинильных групп в образцах гидроксилсодержащих ПИ контролировали по появлению в спектре ЯМР ^1H полученных образцов сигнала в области 4.3 мд, который отнесен к протонам $-\text{C}\equiv\text{CH}$ групп (рис. 1а). В ИК-спектре ПИ помимо характеристических полос поглощения имидных циклов (при 1370 см^{-1} и дуплет в области 1776 см^{-1} и 1717 см^{-1}) присутствует слабый пик при 2300 см^{-1} , который относится к валентным колебаниям этинильной группы ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) (рис. 1б).

В результате полимераналогичной этерификации групп OH звеньев ПИ под действием 2-бром-изобутироилбромида были получены образцы гетерофункциональных ПИИ с иницирующими 2-бром-изобутиратными группами практически в каждом звене основной цепи и концевыми алкинильными группами (см. выше схему синтеза). Реакцию этерификации проводили в разработанных ранее условиях, обеспечивающих количественное взаимодействие 2-бром-изобутироилбромида с гидроксильными группами ПИ [32].

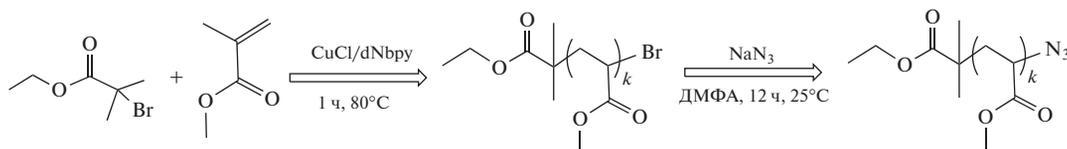
Полноту прохождения реакции этерификации контролировали с помощью спектров ЯМР ^1H продуктов по исчезновению сигналов протонов гидроксильных групп и появлению сигналов метильных протонов 2-бром-изобутиратных групп при 1.9 мд. (рис. 1а). Методом спектроскопии ЯМР ^1H также подтверждали сохранение алкинильных групп в структуре ПИ в процессе этерификации по сигналам протонов групп $-\text{C}\equiv\text{CH}$ (4.3 мд).

В табл. 1 приведены молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов алкинил-терминированных ПИ с боковыми 2-бром-изобутиратными группами. Установлено, что варьирование очередности внесения моноаминна позволило регулировать степень поликонденсации ПИ и соответственно в дальнейшем количество 2-бром-изобутиратных групп в образцах ПИИ на его основе. Интересно отметить, что данные по увеличению M_n при переходе от гидроксилсодержащего ПИ к ПИИ хорошо соответствуют присоединению n групп 2-бром-изобутирата (табл. 1, образец 2), т.е. характеризует процесс как полимераналогичный.

Синтез амфифильных блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА

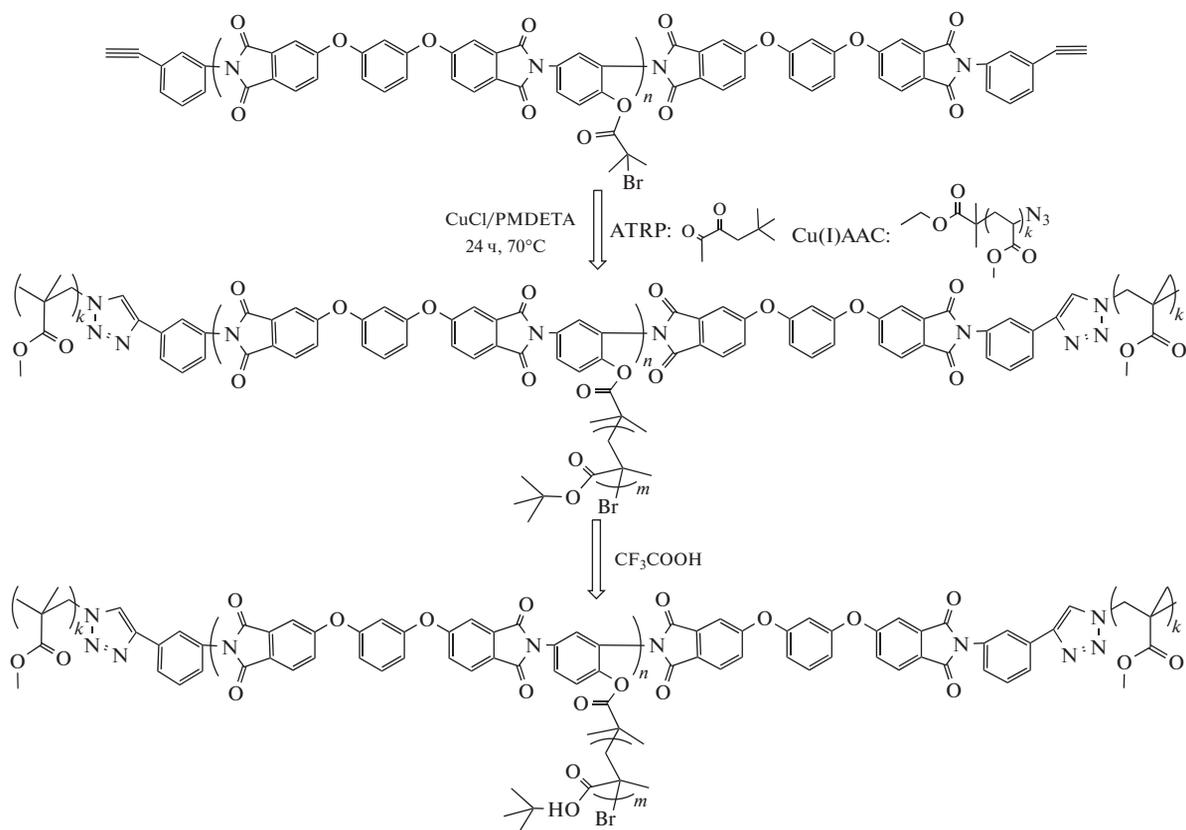
Полученные образцы гетерофункциональных полиимидных макроинициаторов с α -бромэфирными группами в каждом повторяющемся звене и алкинильными группами в концевых звеньях были использованы для синтеза амфифильных блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА.

Для этого предварительно синтезировали периферийные линейные А-блоки ПММА с концевыми азидными группами ПММА(N_3) методом АТРР:



В качестве инициатора использовали этил-2-бром-изобутират. Синтез проводили в среде МП в присутствии каталитического комплекса хлорида меди (I) с 4,4'-динонил-2,2'-бипиридином (CuCl/dNbpy). Мольное соотношение компонентов реакционной смеси ПИИ : CuCl : dNbpy : $\text{MMA} = 1 : 1 : 2 : 600$. Далее образцы ПММА, синтезированные в контролируемом режиме АТРР, обрабатывали азидом натрия в среде ДМФА для замещения концевых групп Br функциональными азидными группами. Линейные цепи ПММА(N_3) были использованы в качестве макромономеров для синтеза блок-привитых щеток типа АВА.

Для получения целевых мультикомпонентных щеток типа АВА были протестированы два подхода: однореакторный и двустадийный. Поскольку реакции CuAAC и АТРР протекают под действием каталитических комплексов на основе солей Cu(I) , в рамках первого подхода удалось провести одновременно прививку и боковых цепей к блоку В, и периферийных цепей блока А в режиме “one-pot”. Синтез осуществляли в среде МП при температуре 70°C в течение 24 ч, используя в качестве каталитического комплекса $\text{CuCl}/\text{PMDETA}$:

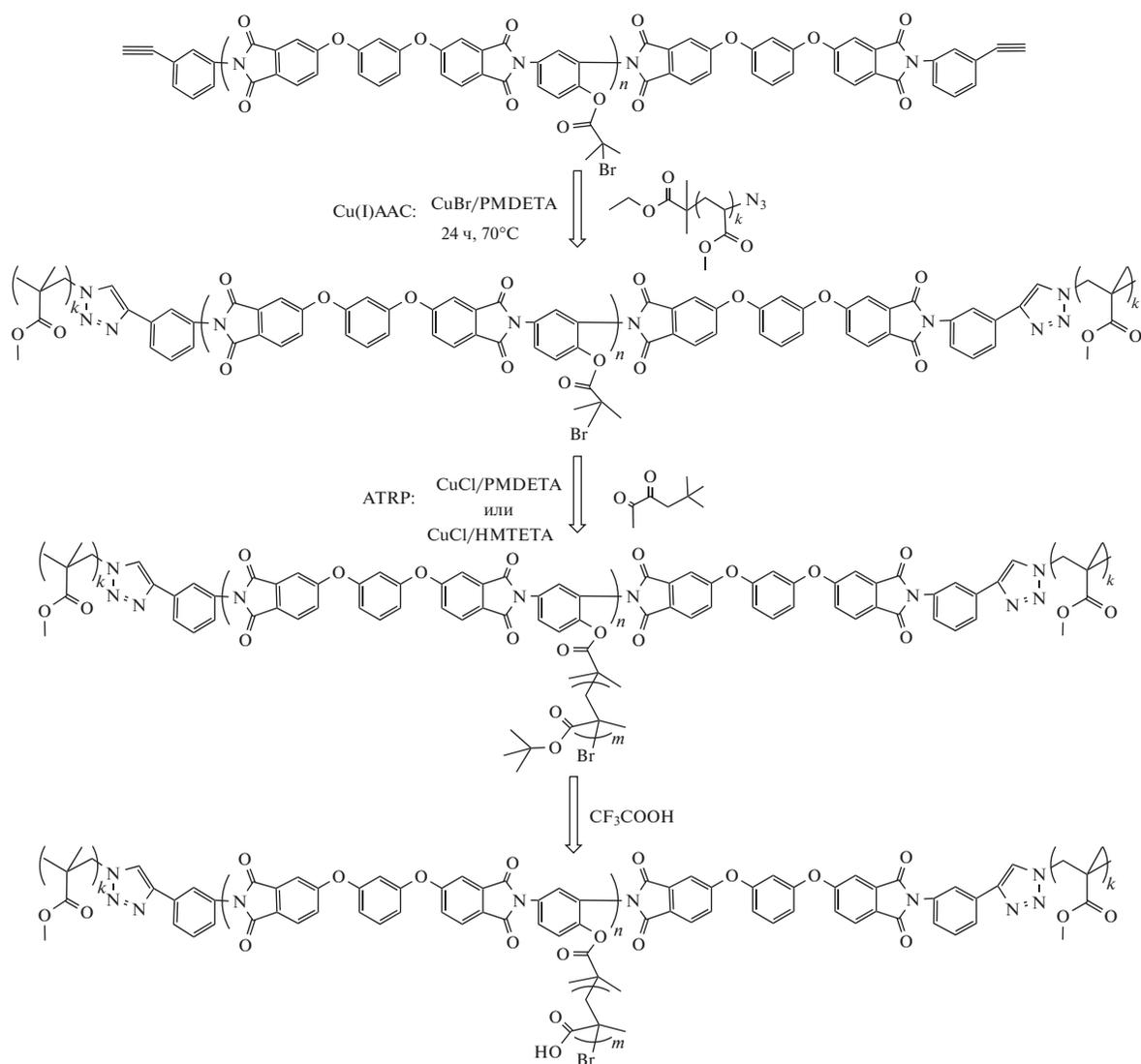


С помощью метода “клик”-химии прививали периферийные цепи ПММА(N_3) с функциональными азидными группами к концевым алкинильным группам гетерофункционального ПИИ. Введение в блок В гидрофильных боковых цепей ПМАК осуществляли методом ATRP способом “прививка от” через промежуточное образование щетки-прекурсора с боковыми цепями ПТБМА. Мольное соотношение реагентов ПИИ : ПММА(N_3) : CuCl : PMDETA : ТБМА = 1 : 1.5 : 1 : 1 : 200. В результате последующего кислотного гидролиза звеньев ТБМА боковых цепей под действием трифторуксусной кислоты в среде хлористого метилена получали щеточный блок В с гидрофильными звеньями ПМАК в боковых цепях.

Успешное протекание полимеризации, полимераналогичное протекание кислотного гидролиза звеньев ТБМА боковых цепей и структуру синтезированных блок-привитых молекулярных щеток подтверждали методом спектроскопии ЯМР 1H (рис. 2). В спектре щетки-прекурсора ПММА-блок-(ПИ-прив-ПТБМА)-блок-ПММА помимо сигналов ароматических протонов основной цепи в области 7–8 м.д. имеются сигналы при 1.4–1.5 мд, соответствующие протонам

tert-бутильных групп; сигналы протонов OSN_3 -групп ПММА-блока (3.3–3.7 м.д.) и сигналы протонов метильных групп боковых цепей ПТБМА и линейного ПММА при 0.7–1.1 м.д. (рис. 2, спектр 1). В спектре продукта кислотного гидролиза (рис. 2, спектр 2) при сохранении сигналов ароматических протонов ПИ основной цепи блока В, сигналов протонов групп OSN_3 блока ПММА и сигналов протонов метильных групп боковых цепей, практически отсутствуют сигналы протонов *tert*-бутильных групп при 1.4–1.5 м.д., но появляются сигналы протонов карбоксильных групп с $\delta_H = 12.2$ –12.5 м.д. Сигнал протонов воды в этом спектре уширен из-за обмена с карбоксильными группами полимера.

В варианте двустадийной методики на первой стадии синтезировали линейные триблок-сополимеры ПММА-блок-ПИ-блок-ПММА. Для этого методом “клик”-химии CuAAC проводили прививку линейных блоков ПММА(N_3) к концевым алкинильным группам гетерофункционального ПИИ:



Успешное протекание реакции “клик”-химии, сохранение 2-бром-изобутиратных групп в звеньях полиимидного блока В подтверждали методом спектроскопии ЯМР ¹H (рис. 3). На второй стадии способом “прививка от” на триблок-сополимере ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА с 2-бром-изобутиратными группами в каждом звене полиимидного блока В как мультицентровом макроинициаторе проводили полимеризацию ТБМА методом ATRP. В качестве каталитического комплекса использовали Cu(I)Cl с азотсодержащими лигандами – PMDETA или HMTETA (табл. 2). В результате последующего кислотного гидролиза звеньев ТБМА боковых цепей под действием трифторуксусной кислоты в среде хлористого метилена получали щеточный блок В с гидрофильными звеньями ПМАК в боковых цепях. Методом спектроскопии ЯМР ¹H контролирова-

ли протекание полимеризации ТБМА и полноту прохождения кислотного гидролиза сложноэфирных групп звеньев боковых цепей блока В (рис. 3).

Для блок-привитых щеток-прекурсоров с боковыми цепями ПТБМА в щеточном блоке В методом ЭЖХ с использованием элюента ДМФА + 0.1 М LiBr были определены молекулярно-массовые характеристики (табл. 2). Использование двухстадийной методики синтеза целевых блок-привитых щеток АВА-типа позволило охарактеризовать промежуточные полимерные продукты (рис. 4). Увеличение молекулярной массы при переходе от гетерофункционального ПИ макроинициатора к триблок-сополимеру ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА свидетельствует об успешном протекании реакции CuAAC между линейным

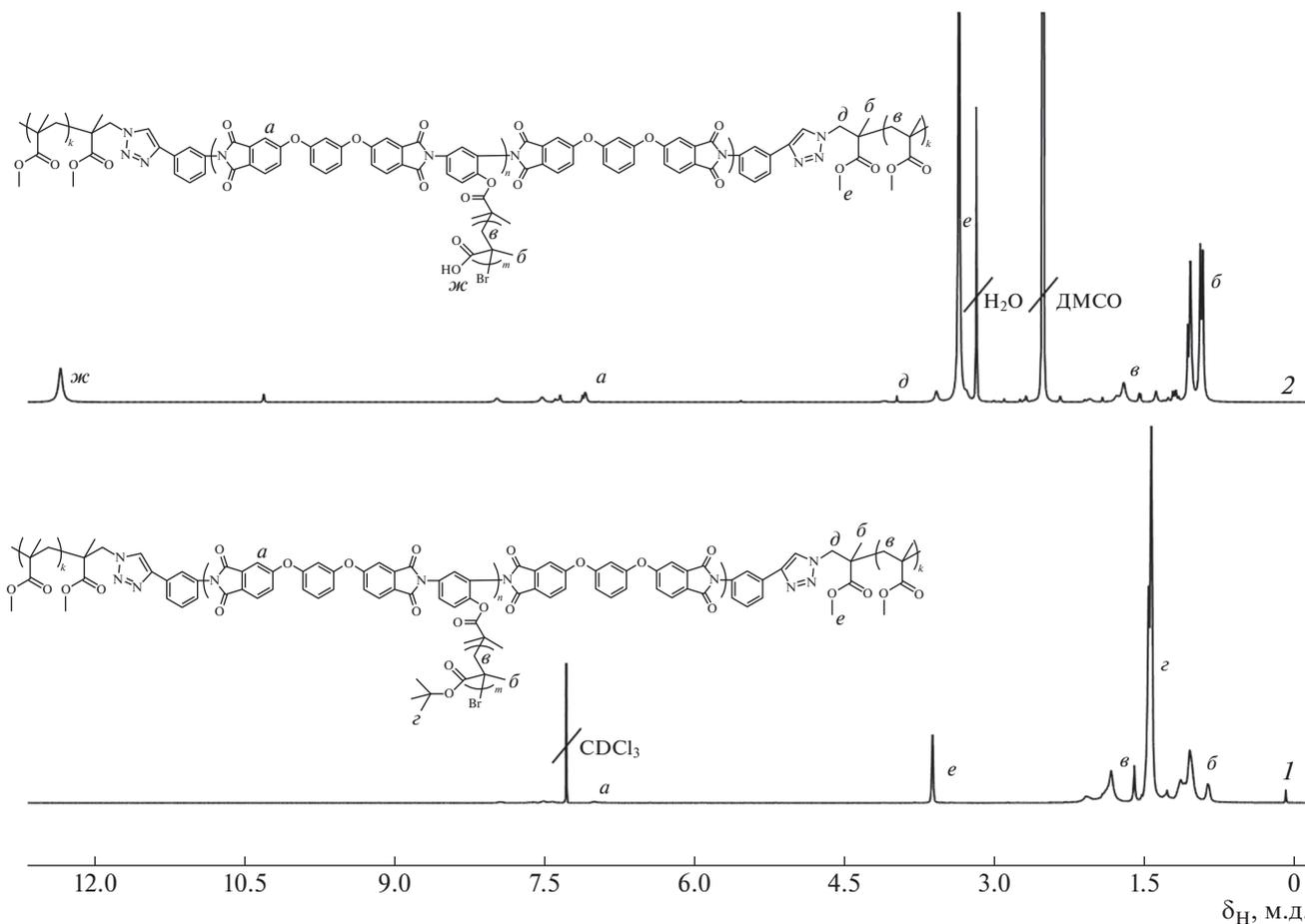


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹Н блок-привитых молекулярных щеток-прекурсоров ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА (1) и амфифильных молекулярных щеток ПММА–блок–(ПИ–прив–ПМАК)–блок–ПММА (2).

ПММА с азидными концевыми группами и алкил-терминированным ПИИ.

Для характеристики синтезированных блок-привитых щеток АВА-типа ПММА–блок–(ПИ–

прив–ПТБМА)–блок–ПММА методом селективного щелочного гидролиза основной полиимиидной цепи осуществляли выделение боковых цепей блока В и периферийных цепей блока А по

Таблица 2. Экспериментальные условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики блок-привитых щеток-прекурсоров АВА-типа ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА на гетерофункциональном ПИИ ($M_n = 25.6 \times 10^3$, $n = 39$, $D = 1.9$)

Образец, №	Способ синтеза	Условия синтеза	t , ч	T , °С	$[M]$, %	Характеристики боковых цепей					
						Блок А (ПММА)			Блок В (ПТБМА)		
						$M_n \times 10^{-3}$	k	D	$M_n \times 10^{-3}$	m	D
1	I	ПИИ : ПММА(N_3) : CuCl : РМДЕТА : ТБМА = 1.0 : 1.5 : 1.0 : 1.0 : 200	24	70	20	20.0	200	1.3	8.6	60	1.5
2	II	Ин* : CuCl : РМДЕТА : ТБМА = 1 : 1 : 1 : 200	24	70	20	20.0	200	1.3	8.7	60	1.4
3	II	Ин* : CuCl : НМТЕТА : ТБМА = 1 : 1 : 1 : 200	2	50	20	20.0	200	1.3	5.1	36	1.3

Примечание. Растворитель МП, Ин* – ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА, $[M]$ – начальная концентрация мономера, I – одностадийная методика синтеза, II – двухстадийная методика синтеза.

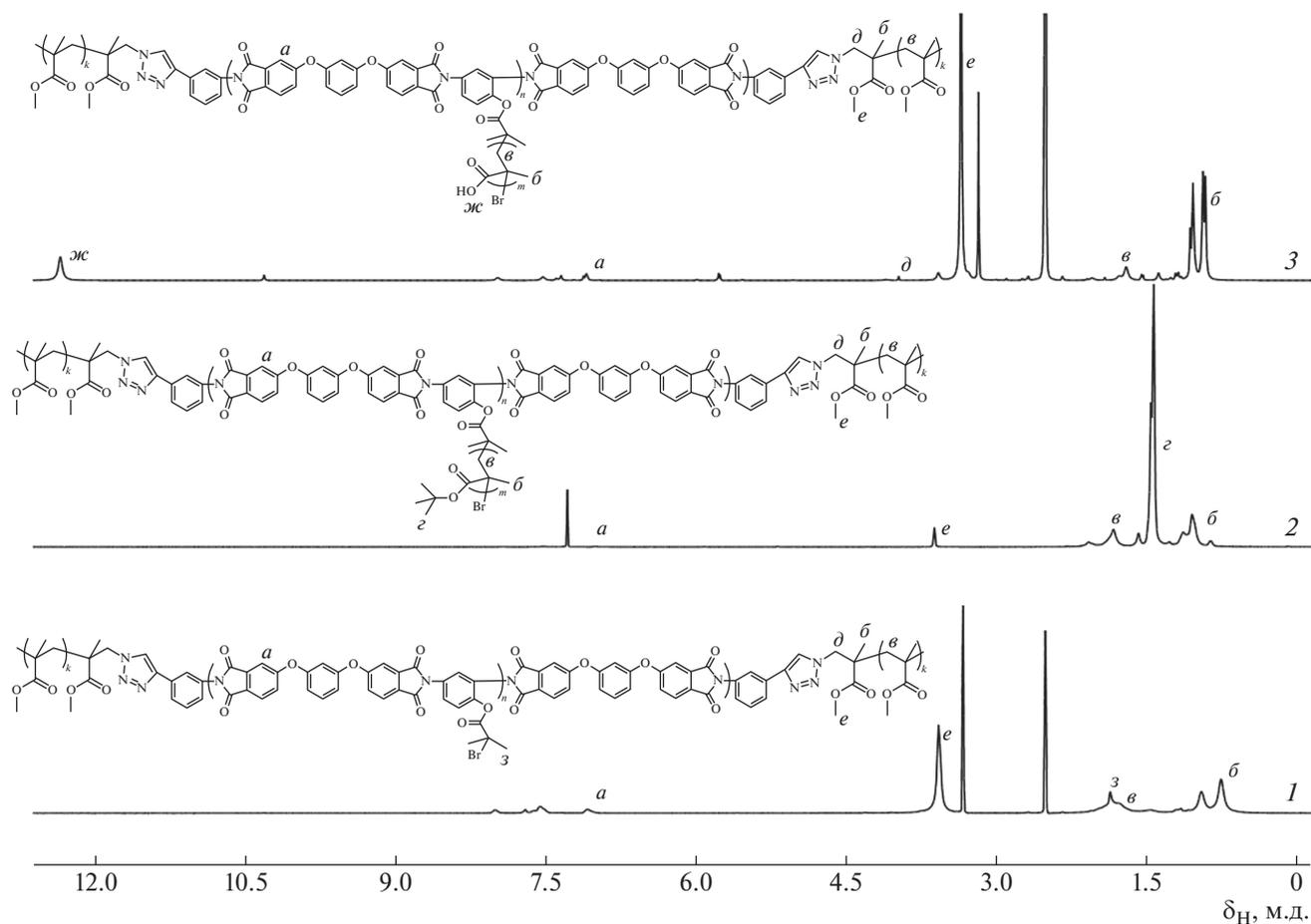


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H линейного триблок-сополимера ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА (1), блок-привитых молекулярных щеток-прекурсоров ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА (2) и амфифильных блок-привитых молекулярных щеток ПММА–блок–(ПИ–прив–ПМАК)–блок–ПММА (3).

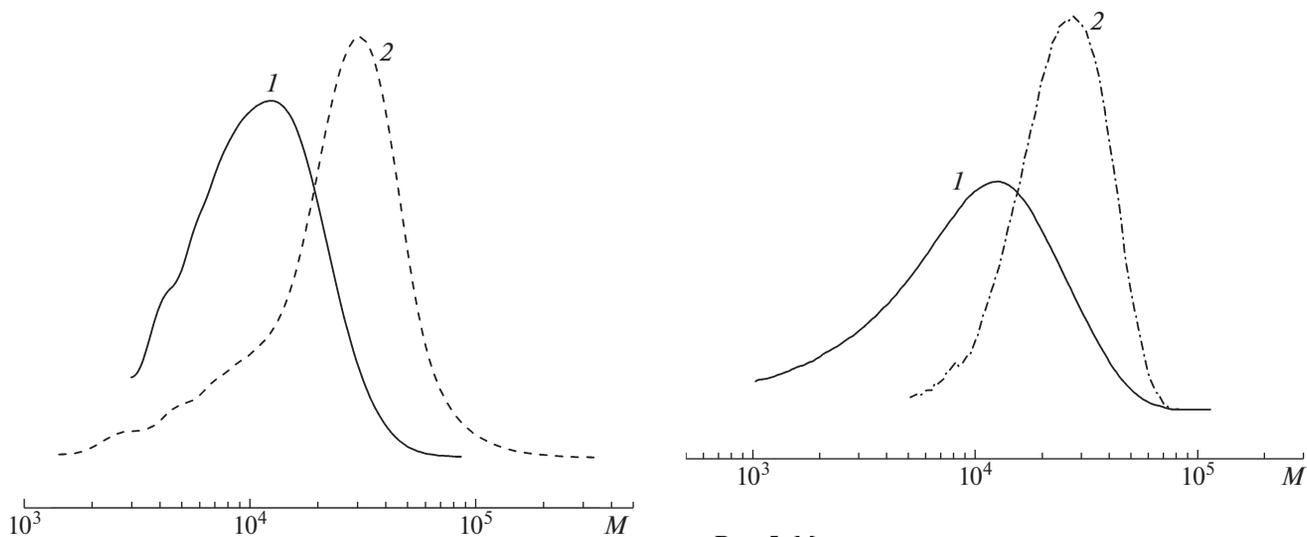


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение гетерофункционального полиимидного макроинициатора (1) и линейного триблок-сополимера ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА (2).

Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение выделенных боковых цепей блока В и периферийных цепей блока А из блок-привитых молекулярных щеток ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА при использовании элюента ТГФ (1) и ДМФА + 0.1 М LiBr (2) (табл. 2, образец 1).

разработанной ранее методике [31]. Методом ЭЖХ проведен анализ молекулярно-массовых характеристик выделенных цепей ПТБМА и ПММА (рис. 5). Установлено, что хроматограммы выделенных цепей при элюировании в растворителях разной природы отличаются. При использовании в качестве элюента ТГФ наблюдается один симметричный пик со среднечисленной молекулярной массой $M_n = 6.4 \times 10^3$, который, по-видимому, относится к выделенным боковым цепям ПТБМА блока В. Хроматограмма образца выделенных цепей в ДМФА + 0.1 М LiBr также характеризуется мономодальностью с $M_n = 20.0 \times 10^3$ и полностью совпадает с ММР линейных цепей ПММА, используемого в реакции СуААС для прививки к алкинильным концевым группам гетерофункционального ПИИ. Наблюдаемый факт, по-видимому, связан с избирательным взаимодействием цепей ПТБМА и ПММА, выделенных из триблок-сополимеров ПММА–блок–(ПИ–прив–ПТБМА)–блок–ПММА, с неподвижной фазой хроматографической колонки в элюентах разной природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза гетерофункциональных полиимидных макроинициаторов, содержащих α -бромэфирные группы в каждом повторяющемся звене и алкинильные группы в концевых звеньях. С использованием таких макроинициаторов путем сочетания методов АТРП и Су(І)-катализируемого циклоприсоединения азидов и алкинов синтезированы четко определенные амфифильные блок-привитые молекулярные щетки типа АВА с центральным блоком В – молекулярной щеткой с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты и А – периферийными цепями полиметилметакрилата.

Показана перспективность и эффективность использования комбинации методов контролируемой радикальной полимеризации с реакциями “клик”-химии. Полученные результаты открывают возможности для направленного синтеза сополимеров сложной архитектуры с заданными характеристиками и функциональностью, в том числе имеющие в своей структуре несовместимые блоки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00270).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 7. P. 759.
2. *Müllner M., Müller A.H.E.* // Polymer. 2016. V. 98. P. 389.
3. *Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V.* // Nat. Chem. 2009. V. 1. P. 276.
4. *Rzayev J.* // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 9. P. 1146.
5. *Fenyves R., Schmutz M., Horner I.J., Bright F.V., Rzayev J.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 21. P. 7762.
6. *Verduzco R., Li X., Pesek S.L., Stein G.E.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 2405.
7. *Pelras T., Mahon C.S., Müllner M.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. № 24. P. 6982.
8. *Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Yakimansky A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1248.
9. *Teulère C., Ben-Osman C., Barry C., Nicolaj R.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 141. P. 110080.
10. *Garcia E.A., Luo H.Y., Mack C.E., Herrera-Alonso M.* // Soft Matter. 2020. V. 16. P. 8871.
11. *Zhao B.* // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. № 24. P. 6373.
12. *Ma H., Kim K.T.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 2. P. 711.
13. *Xu B., Qian H., Lin S.* // ACS Macro Lett. 2020. V. 9. № 3. P. 404.
14. *Chen K., Hu X., Zhu N., Guo K.* // Macromol. Rapid Commun. 2020. V. 41. № 20. P. 2000357.
15. *Müllner M.* // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. № 20. P. 2209.
16. *Xie G., Martinez M.R., Olszewski M., Sheiko S.S., Matyjaszewski K.* // Biomacromolecules. 2019. V. 20. № 1. P. 27.
17. *Feng C., Huang X.* // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 9. P. 2314.
18. *Li Z., Tang M., Liang S., Zhang M., Biesold G.M., He Y., Hao S.-M., Choi W., Liu Y., Peng J., Lin Z.* // Prog. Polym. Sci. 2021. V. 116. P. 101387.
19. *Xu B., Feng C., Huang X.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 333.
20. *Chen Y., Sun Z., Li H., Dai Y., Hu Z., Huang H., Shi Y., Li Y., Chen Y.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 6. P. 749.
21. *Hobbs C.E., Vasireddy M.* // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. № 7. P. 1800497.
22. *Steinhaus A., Pelras T., Chakraborty R., Gröschel A.H., Müllner M.* // Macromol. Rapid Commun. 2018. V. 39. № 19. P. 1800177.
23. *Han D., Tong X., Zhao Y.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 13. P. 5531.
24. *Wang Y., Ren R., Ling J., Sun W., Shen Z.* // Polymer. 2018. V. 138. P. 378.
25. *Luo H., Raciti D., Wang C., Herrera-Alonso M.* // Mol. Pharm. 2016. V. 13. № 6. P. 1855.
26. *Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yaki-*

- mansky A.V.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 35.
27. *Simonova M., Ivanov I., Meleshko T., Kopyshv A., Santer S., Yakimansky A., Filippov A.* // Polymers. 2020. V. 12. № 12. P. 2922.
28. *Neumann S., Biewend M., Rana, S., Binder W.H.* // Macromol. Rapid Commun. 2020. V. 41. № 1. P. 1900359.
29. *Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 10. P. 4015.
30. *Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Yakimansky A.V.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 2. P. 118.
31. *Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 20. P. 4267.
32. *Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Vlasova E.N., Dobrodumov A.V., Malakhova I.I., Gorshkov N.I., Krasikov V.D., Yakimanskii A.V.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 9–10. P. 589.

УДК 541.64:539.199:532.77

АМИНО- И СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ(МЕТ)АКРИЛАТОВ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ

© 2022 г. А. С. Симагин^{a,b}, М. В. Савинова^a, Д. М. Каморин^{a,b,*}, О. А. Казанцев^a, Д. В. Орехов^a, М. А. Симонова^c, С. В. Орехов^a

^a Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
603950 Нижний Новгород, Минина, 24, Россия

^b Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

^c Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: d.kamorin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Радикальной сополимеризацией в растворах (вода, этилацетат, толуол) метакриловых эфиров, содержащих олигоэтиленгликолевые и(или) олигопропиленгликолевые блоки разной длины и порядка расположения, с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой или *N*-(3-диметиламинопропил)метакриламидом синтезированы амфифильные сульфо- или аминосодержащие молекулярные щетки. При сополимеризации с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой в воде композиционная однородность образующихся сополимеров значительно возрастает по мере повышения концентрации исходных растворов. Показано практически отсутствующее влияние строения макрономеров на константы их сополимеризации с *N*-(3-диметиламинопропил)метакриламидом в органических растворителях. Синтезированные аминосодержащие молекулярные щетки проявляют стимулчувствительные свойства в водных растворах, причем порядок расположения гидрофильного и гидрофобного блоков в боковых цепочках макромолекул влияет на зависимости температуры фазовых переходов от концентрации полимеров и рН.

DOI: 10.31857/S2308114722700169

ВВЕДЕНИЕ

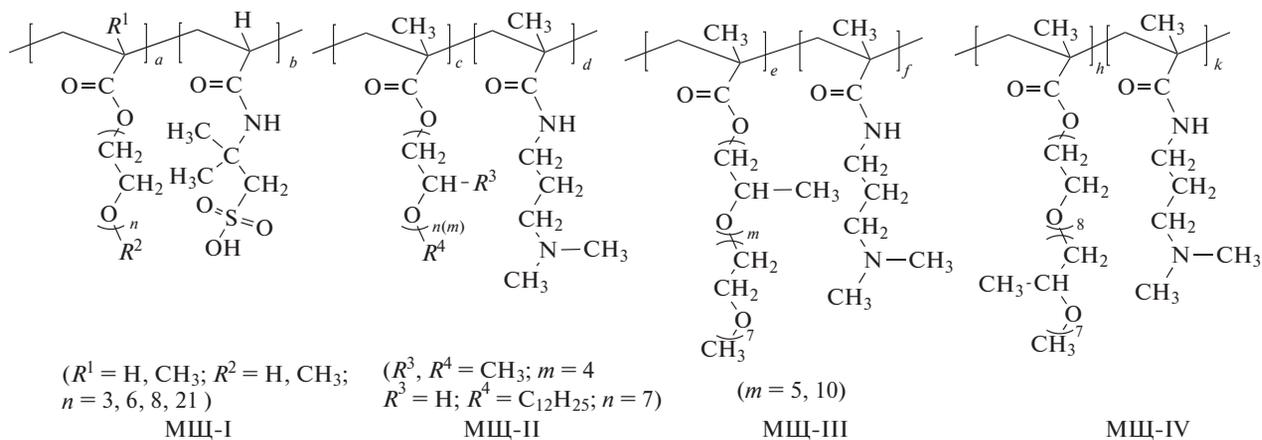
В последние двадцать лет олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты (ОЭГ-МА) стремительно вошли в число наиболее исследуемых мономеров, что связано с несколькими факторами [1–14]. Во-первых, такие макромономеры обладают высокой (на уровне широко используемых алкил(мет)акрилатов) активностью в радикальной гомо- и сополимеризации; на их основе могут быть легко синтезированы полимеры самого разного состава, архитектуры, молекулярно-массовых характеристик [5–7]. Для разработки методов получения полимеров с заданными свойствами были изучены закономерности как традиционной [8, 9], так и разных вариантов контролируемой радикальной полимеризации [15–17] с участием ОЭГ-МА разного строения. Во многих исследованиях последних лет по этой теме образующиеся полимеры отнесены к классу молекулярных щеток, получаемых методом “при-

вивка через” [18, 19]. Вторым фактором популярности ОЭГ-МА можно назвать доступность исходного сырья и относительную простоту технологий их получения, что, в случае выявления высокой эффективности действия соответствующих сополимеров, делает возможным организацию их рентабельного производства. Данное обстоятельство продемонстрировал пример применения карбоксилатных сополимеров ОЭГ-МА в качестве суперпластификаторов для бетона [20]. Третьей и наиболее важной причиной интереса к ОЭГ-МА служат уникальные свойства их (со)полимеров, которые, благодаря сочетанию гидрофобной основной цепи макромолекул и гидрофильному блоку олигоэтиленгликоля (ОЭГ) в боковой цепи, обладают ярко выраженной амфифильностью и в водных растворах проявляют термочувствительные свойства (т.е. осуществляют обратимые фазовые переходы в узких температурных интервалах) [3, 14, 21]. При этом низшие критические значения температуры растворения или опреде-

ляемые при заданной концентрации полимера значения температуры фазовых переходов (ТФП) легко регулируются изменением длины ОЭГ-блока либо введением в полимер дополнительных гидрофобных (обычно, высших *n*-алкильных) фрагментов в молекулах исходных ОЭГ-МА, либо сополимеризацией с алкилметакрилатами или *n*-алкилакриламидами [21–23]. Поэтому фазовые переходы могут осуществляться в заданных температурных интервалах, в том числе соответствующих температуре человеческого тела [9, 24]. В сочетании с такими свойствами ОЭГ-содержащих полимеров, как биосовместимость и биоразлагаемость, это привело многих исследователей к оценке сополимеров ОЭГ-МА в качестве наиболее перспективных наноносителей для контролируемой доставки лекарственных веществ в организме по сравнению с другими полимерами, в том числе получаемыми на основе *N*-изопропилакриламида (предыдущего лидера своеобразного “рейтинга перспективности”) [25, 26]. В целом, возможность регулирования поведения (со)полимеров ОЭГ-МА в растворителях за счет варьирования их гидрофильно-гидрофобных свойств определяет задачи многих проводимых исследований. Для контролируемой доставки лекарственных веществ в организме важными свойствами таких полимеров являются ТФП, формирование и распад мицеллярных наноконтейнеров, проницаемость макромолекул через липофильные слои и т.д. Еще одним развиваемым направлением исследований выступает разработка каталитических систем на основе сополимеров ОЭГ-МА [27, 28], и в этом случае рас-

сматриваются не только их амфифильные свойства, но и возможность введения аминных, сульфокислотных и других групп, способных как непосредственно оказывать каталитический эффект, так и обеспечивать связывание полимера с другими активными компонентами каталитических систем. Кроме того, введение ионогенных групп придает сополимерам ОЭГ-МА рН-чувствительные свойства, что дополнительно расширяет возможности применения материалов в различных целях. Новым направлением исследований является также более мягкое регулирование амфифильного баланса сополимеров ОЭГ-МА путем введения в их состав умеренно гидрофобных блоков олигопропиленгликоля (ОПГ) [29, 30], дополнительным достоинством которых, по сравнению с гидрофобными *n*-алкильными блоками, считаются биосовместимость и биоразлагаемость.

В настоящей работе впервые рассмотрены особенности радикальной сополимеризации в растворителях ОЭГ- и(или) ОПГ-содержащих метакриловых эфиров разного строения с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой (АПСК) или *N*-(3-диметиламинопропил)метакриламидом (ДАПА) с образованием амфифильных ионогенных молекулярных щеток четырех типов – сульфо- или аминосодержащих полимеров с моноблоками ОЭГ или ОПГ в боковых цепочках (МЩ-I, МЩ-II), а также с диблочными боковыми цепочками при разном расположении ОЭГ- и ОПГ-фрагментов относительно основной макромолекулярной цепи (МЩ-III, МЩ-IV):



Таким образом, для синтеза молекулярных щеток использован метод “прививка через” [18] – радикальная сополимеризация с участием макромономеров, что позволяет четко контролировать состав и структуру получаемых продуктов. Кроме закономерностей синтеза щеток, в работе рассмотрено влияние их состава и структуры на рас-

творимость в органических растворителях и в воде (в том числе в зависимости от температуры и рН).

В использованных далее обозначениях мономеров и полимеров среднее содержание звеньев в ОЭГ- и ОПГ-блоках показано как индекс в E_n и P_m соответственно. В обозначениях исходных

макрономеров слева направо приводятся количество атомов углерода в концевом углеводородном радикале (для концевой гидроксильной группы указано Н), затем – последовательно расположенные от этого радикала ОЭГ- и(или) ОПГ-блоки (E_n и(или) P_m), далее обозначен метакрилоильный (М) или акрилоильный (А) полимеризующийся фрагмент. Например, общая структура метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов представлена как C_1E_nM . При обозначении составов сополимеров показаны использованные сомономеры, а в скобках дано мольное содержание кислотных или аминных звеньев в полимере. Пример – молекулярная щетка типа МЩ-І для случая сополимера C_1E_8M и АПСК при содержании сульфокислотных звеньев 50% имеет обозначение C_1E_8M –АПСК(50).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ДАПА и АПСК фирмы “Sigma Aldrich”. Исходные (мет)акриловые макрономеры синтезировали по методике [10] методом этерификации метакриловой или акриловой кислот соответствующими спиртами, содержащими ОЭГ- и(или) ОПГ-блоки. Для синтеза дотоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов ($R^4 = C_{12}H_{25}$), содержащих 7 или 10 этиленгликолевых звеньев, применяли промышленные этоксилированные жирные спирты, марок АЛМ-7 и АЛМ-10 соответственно (Общество с ограниченной ответственностью “Завод синтанолов”, Россия). Методы синтеза остальных исходных спиртов описаны в работе [10]. Молекулярную массу и среднее содержание звеньев в ОЭГ- и ОПГ-блоках рассчитывали по данным спектроскопии ЯМР 1H и по гидроксильному числу (согласно ISO 4326:1980). Для определения состава синтезированных исходных спиртов и макрономеров (а также выделенных полимеров) применяли метод спектроскопии ЯМР 1H с использованием прибора “Agilent DD2 400”.

Синтез молекулярных щеток

Радикальную сополимеризацию макрономеров с АПСК проводили в водных растворах при суммарной начальной концентрации мономеров ($\Sigma[M]_0$) 15–70 мас. % и температуре 60°C в присутствии персульфата калия как инициатора (0.5–1.0 мол. % от суммы мономеров) и тиогликолевой кислоты в качестве регулятора молекулярной массы (0.8–3.0 мас. % от суммы мономеров). Радикальную гомогенную сополимеризацию макрономеров с ДАПА осуществляли в этилацетате или толуоле при суммарной концентрации мономеров 20–50 мас. % и температуре 70–85°C в присутствии 2,2'-азобисизобутиронитрила

в качестве инициатора (1 мас. % от суммы мономеров). После завершения синтеза сополимеры выделяли из реакционной смеси высаживанием в холодный гексан.

Методы определения состава, молекулярно-массовых характеристик молекулярных щеток и их поведения в растворах

При проведении сополимеризации определяли динамику изменения концентрации обоих сомономеров, что позволяло построить кинетические кривые и вычислить составы сополимеров, образующихся при любых конверсиях. Адекватность метода подтверждали соответствием расчетных значений составов сополимеров, определенным экспериментально методом спектроскопии ЯМР 1H для выделенных из реакционных смесей образцов полимеров. Содержание ДАПА в реакционных смесях устанавливали методом газовой хроматографии на приборе “Хромос ГХ-1000” (Россия) с использованием капиллярной колонки “VB-1” (0.32 мм × 30 м, температура испарителя и детектора – 250°C). Содержание АПСК и метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов находили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе “Хромос ЖХ-301” (Россия), оснащенный спектрофотометрическим детектором и колонкой “Cosmosil 5C18-MS-II” (4.6 × 250 мм), элюент – смесь фосфатного буфера (рН 3) и водного раствора ацетонитрила (87 об. %) в объемном соотношении 1 : 1, расход 0.6 мл/мин (30°C). Определение концентрации высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и ОПГ-содержащих макрономеров ВЭЖХ выполняли на приборе “Shimadzu Prominence” (Япония), оснащенный рефрактометрическим и УФ-детекторами с использованием соответственно колонки “Kromasil C-18” (4.6 × 250 мм), элюент – ацетонитрил, расход 0.9 мл/мин (55°C) и колонки “Kromasil NH₂” (4.6 × 250 мм), элюент – циклогексан, расход 1.5 мл/мин (25°C).

Структура и состав полученных сополимеров подтверждали методом спектроскопии ЯМР 1H на приборе “Agilent DD2 NMR400 WB” (400 МГц) в дейтерохлороформе. Пример спектра сополимера $C_1E_7P_{10}M$ и ДАПА (МЩ-III) представлен на рис. 1. Соотношение мономерных звеньев в составе полимера определяли путем сравнения площадей протонов b в составе $C_1E_7P_{10}M$ (9.3 протона на звено) с суммарной площадью протонов h, i, l в составе ДАПА (10 протонов на звено). В соответствии с представленным примером спектра соотношение звеньев макромономера и ДАПА составило 80.4 : 19.6 при исходном мольном соотношении мономеров в реакционной смеси 80 : 20.

В случае сополимеризации макрономеров и ДАПА методом Фейнмана–Росса рассчитывали

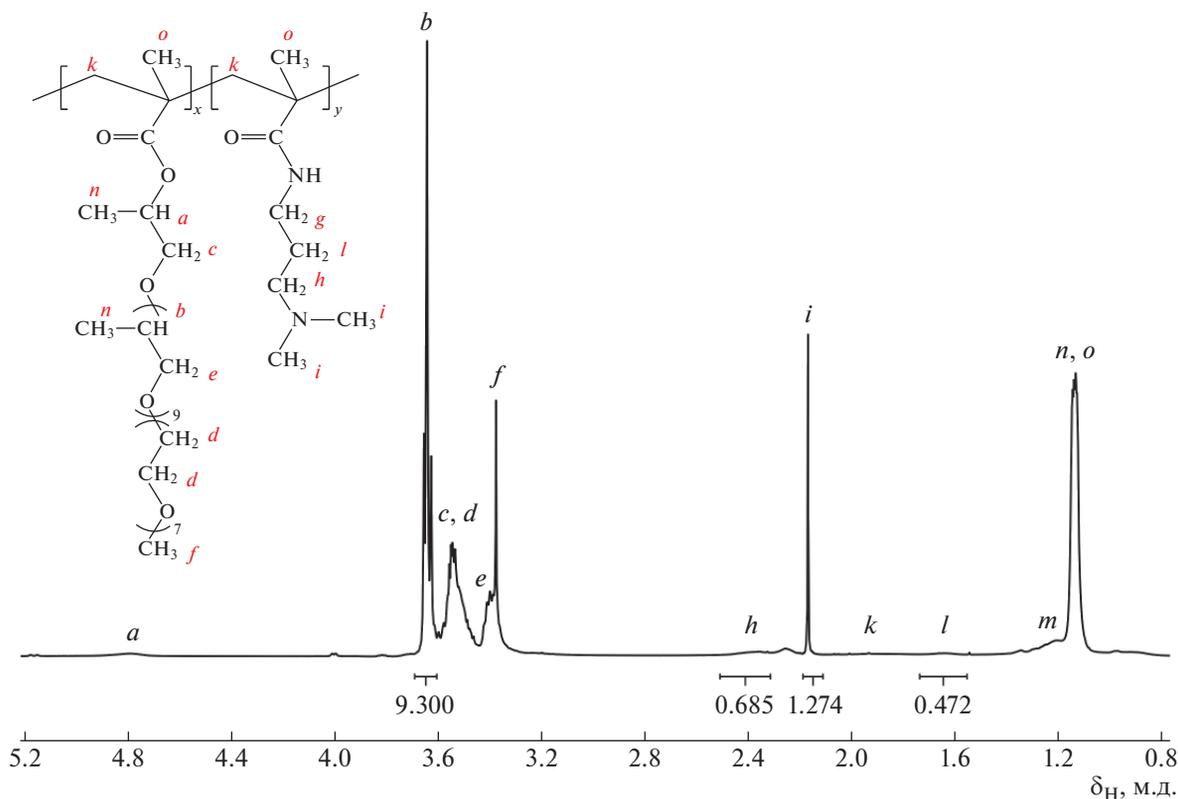


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H сополимера $\text{C}_1\text{E}_7\text{P}_{10}\text{M}$ и ДАПА (растворитель – CDCl_3).

относительные активности сомономеров (детали методики вычислений описаны в работе [9]). На основе полученных данных по динамике изменения состава сополимеров по мере роста конверсии [31] вычисляли значения фактора композиционной неоднородности Φ (чем выше значение Φ , тем более неоднородным является сополимер):

$$\Phi = \sum_{i=1}^k \omega_i \times \alpha_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i \right)^2,$$

где α_i – средний состав сополимера на i -м участке конверсии; ω_i – мольная доля сополимера, полученного на i -м участке конверсии. Для расчетов использовали участки конверсии 0–33, 34–66 и 67–100%.

Молекулярные массы и коэффициенты полидисперсности P для синтезированных полимеров типа МЩ-II–МЩ-IV находили методом гель-проникающей хроматографии с использованием прибора “Хромос ЖК-301”, оснащенного рефрактометрическим детектором и двумя последовательно расположенными эксклюзионными колонками “Phenogel 50A” и “Phenogel 10E3A” фирмы “Phenomenex” (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от 1×10^2 до 7.5×10^4), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применяли калибровку

по полистиролу. В случае полимеров типа МЩ-I использовали колонку “Phenomenex Biosep-3000” (элюент – водный раствор 0.25 моль/л NaNO_3 и 0.01 KH_2PO_4), для калибровки применяли полиэтиленгликолевые стандарты.

Для характеристики термо- и pH-чувствительных свойств полимеров в водных растворах устанавливали температуру фазового перехода (ТФП, во многих публикациях последних лет используется также термин “температура помутнения”). Значения ТФП определяли по положению максимума первой производной s -образной зависимости оптического пропускания водных растворов полимеров от температуры [32]. Оптическое светопропускание измеряли с использованием фотоколориметра КФК-2 на длине волны 670 нм при скорости нагревания растворов 1–2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сополимеризации олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и АПСК

При сополимеризации АПСК с различными гидрокси- или метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами в относительно разбавленных водных растворах (при начальной суммарной концентрации сомономеров $\Sigma[\text{M}]_0 = 15$ мас. %) суль-

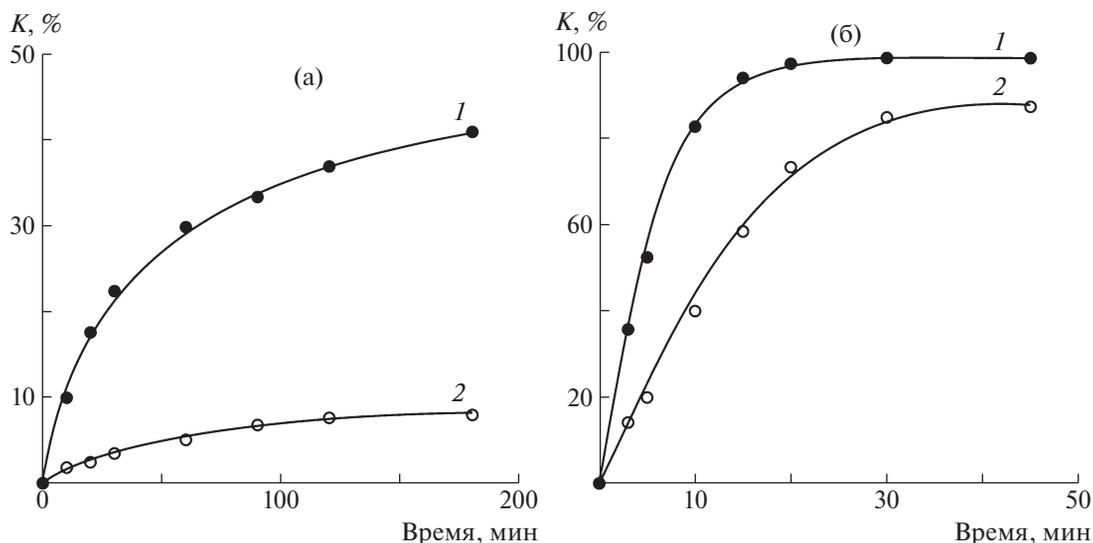


Рис. 2. Влияние $\Sigma[M]_0$ на динамику роста конверсии сомономеров K при сополимеризации эквимольного количества $C_1E_{21}M$ (1) и АПСК (2) в воде; $\Sigma[M]_0 = 15$ (а) и 70 мас. % (б).

фокусилотный мономер расходовался с заметно меньшей скоростью. Примеры кинетических кривых расхода сомономеров представлены на рис. 2а. Такое соотношение активностей соответствует известным закономерностям сополимеризации в других системах типа метакриловый эфир– N -замещенный акриламид. Например, для пары метилметакрилат– N -метилакриламид константы сополимеризации составляют 3.30 и 0.28 соответственно (растворитель – этанол) [33]. Однако нами было отмечено, что при повышении концентрации сомономеров (при неизменном их начальном мольном соотношении) относительные активности ОЭГ-содержащих макромономеров и АПСК заметно выравниваются (рис. 2б).

Аналогичные концентрационные эффекты были зафиксированы ранее для сополимеризации АПСК с акриламидом в водных растворах [34], и повышение относительной активности сульфокислотного акриламида было объяснено влиянием резко усиливающейся при повышенных значениях концентрации ассоциацией молекул этого мономера как между собой, так и с растущими макрорадикалами. Вероятно, аналогичные факторы определяют проявление концентрационного эффекта и при сополимеризации АПСК с ОЭГ-содержащими макромономерами.

Наличие концентрационных эффектов при синтезе молекулярных щеток типа МЩ-1 может быть использовано для повышения их композиционной однородности. На рис. 3а на примере системы C_1E_8M –АПСК проиллюстрировано влияние конверсии и суммарной исходной концентрации сомономеров (при их эквимольном начальном соотношении) на составы образую-

щихся сополимеров. Однако для таких систем (типа метакрилат–АПСК), несмотря на выравнивание относительных активностей сомономеров по мере роста $\Sigma[M]_0$, не удастся получить молекулярные щетки с высокой степенью однородности по составу. Это количественно показывают значения факторов композиционной неоднородности Φ – они вычислены для сополимеров, синтезированных при высоких значениях конверсии сомономеров. На рис. 4 видно, что при росте начальных значений концентрации сомономеров значения Φ для сополимеров метакриловых макромономеров и АПСК могут быть снижены в ~2 раза – с 80–90 до 45–54 (композиционную однородность можно считать высокой при значениях $\Phi < 10$). Аналогичные данные получены для сополимеров гидроксиолиго(этиленгликоль)метакрилата и метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата с увеличенной (до 21 звена) длиной ПЭГ-цепочки.

Гораздо более однородные щетки удалось получить при замене метакриловых макромономеров на акриловые. На рис. 5 представлены примеры кинетических кривых расхода сомономеров при сополимеризации метоксиолиго(этиленгликоль)акрилата и АПСК при начальной их суммарной концентрации 15 и 70 мас. %. Если посмотреть на рис. 3б, то хорошо видно, как по мере использования более концентрированных исходных смесей происходит выравнивание кривой зависимости состава от конверсии, и при значениях $\Sigma[M]_0 = 70$ мас. % от начального этапа реакции до практически полного исчерпания мономеров образуются молекулярные щетки, чей состав соответствует составу исходной мономерной смеси. Кривая 2 на рис. 4 демонстрирует, что показав-

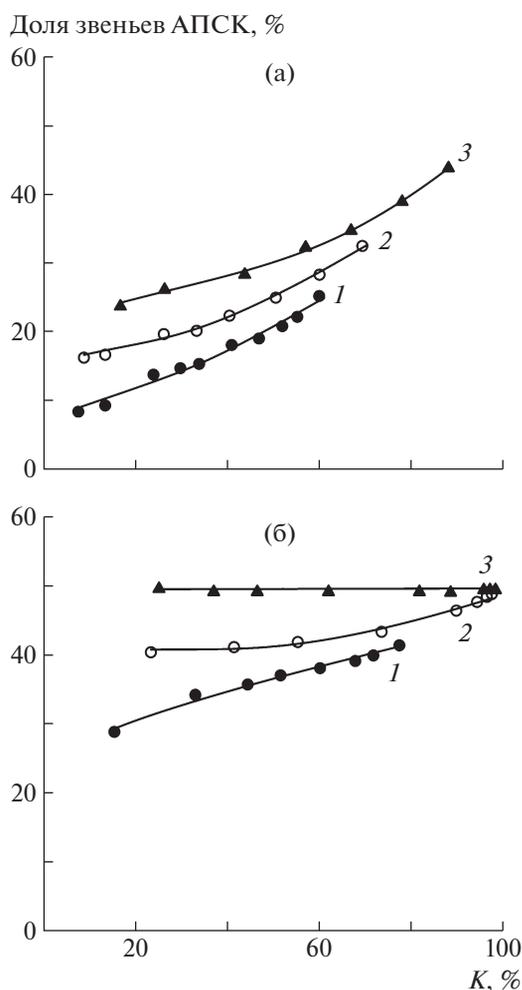


Рис. 3. Влияние конверсии и суммарной исходной концентрации сомономеров (при их эквимольном начальном соотношении) на состав образующихся сополимеров C_1E_8M –АПСК (а) и C_1E_3A –АПСК (б); $\Sigma[M]_0 = 15$ (1), 35 (2) и 70 мас. % (3).

тель Φ при этом достигает очень низкого значения 0.1, что свидетельствует об образовании сополимера с очень высокой композиционной однородностью. Таким образом, сополимеризация как метакриловых, так и акриловых ОЭГ-содержащих макромономеров с АПСК в высококонцентрированных водных растворах позволяет синтезировать сульфосодержащие молекулярные щетки с гораздо более высокой композиционной однородностью по сравнению с синтезом в более разбавленных растворах.

Полимеризационные системы с подобными эффектами относятся к неклассическим (“особым”) [34, 35]. Для таких систем нельзя определить адекватные константы сополимеризации, позволяющие с достаточной точностью рассчитать дифференциальные или средние составы сополимеров при любых заданных конверсиях и на-

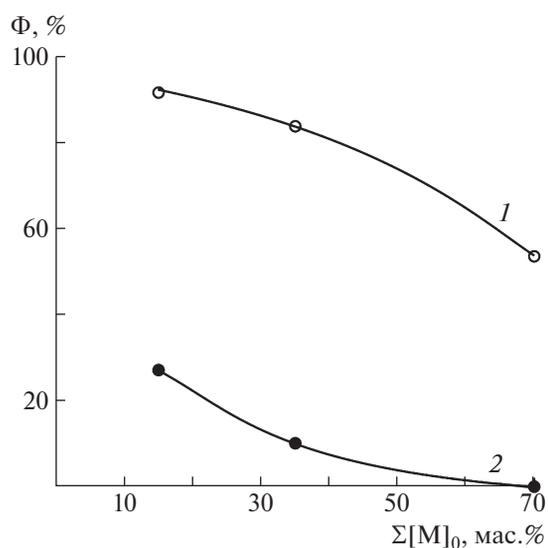


Рис. 4. Влияние суммарной исходной концентрации мономеров (при их начальном эквимольном соотношении) на значения факторов композиционной неоднородности Φ синтезированных сополимеров C_1E_8M –АПСК (1) и C_1E_3A –АПСК (2).

чальных значениях концентрации сомономеров. Следует также отметить, что композиционная однородность может существенно влиять на такие свойства амфифильных сополимеров, которые определяются именно оптимальным соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств. Например, как показано в работе [22], для амфифильных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов, способных к образованию ферментоподобных мономолекулярных мицелл (“single chain nanoparticles”) с узким распределением по размерам, одним из обязательных требований выступает высокая композиционная однородность полимеров.

Закономерности сополимеризации ОЭГ- и ОПГ-содержащих макромономеров с ДАПА

При синтезе аминокислотсодержащих молекулярных щеток методом сополимеризации с ДАПА все исследуемые макромономерные метакриловые эфиры проявляли более высокую активность (при любых исходных соотношениях сомономеров), однако скорость расходования аминного метакриламида была лишь незначительно ниже как при низких, так и при высоких начальных суммарных значениях концентрации сомономеров. На рис. 6 представлены примеры кинетических кривых, полученных при синтезе молекулярных щеток типа МЩ-III (а) и МЩ-II (б).

Второй важной особенностью, отличающей аминокислотсодержащие полимеризационные системы от описанных выше (включающих сульфокислот-

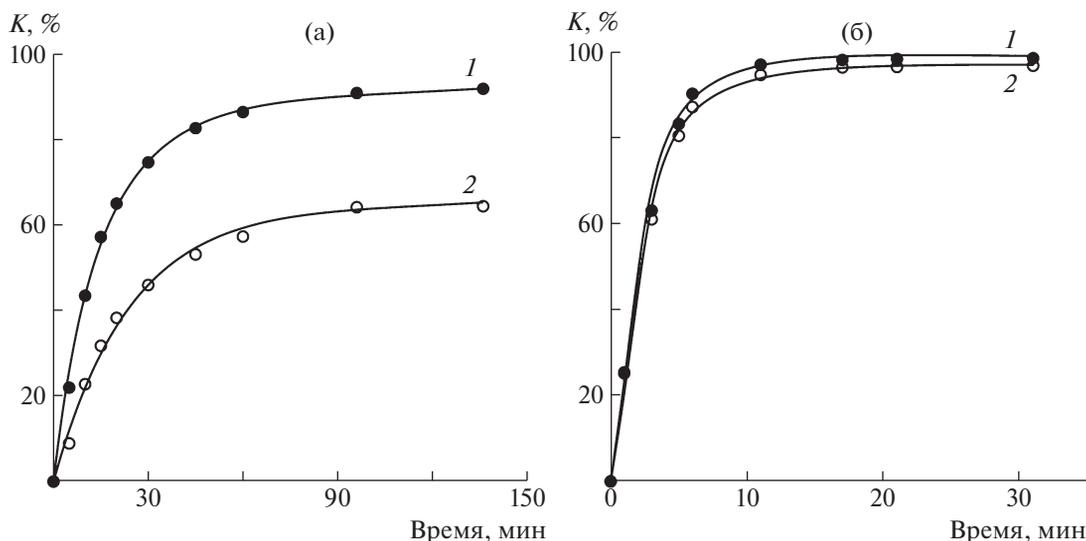


Рис. 5. Влияние $\Sigma[M]_0$ на динамику роста конверсии сомономеров при сополимеризации эквимольного количества C_1E_3A (1) и АПСК (2) в воде; $\Sigma[M]_0 = 15$ (а) и 70 мас. % (б).

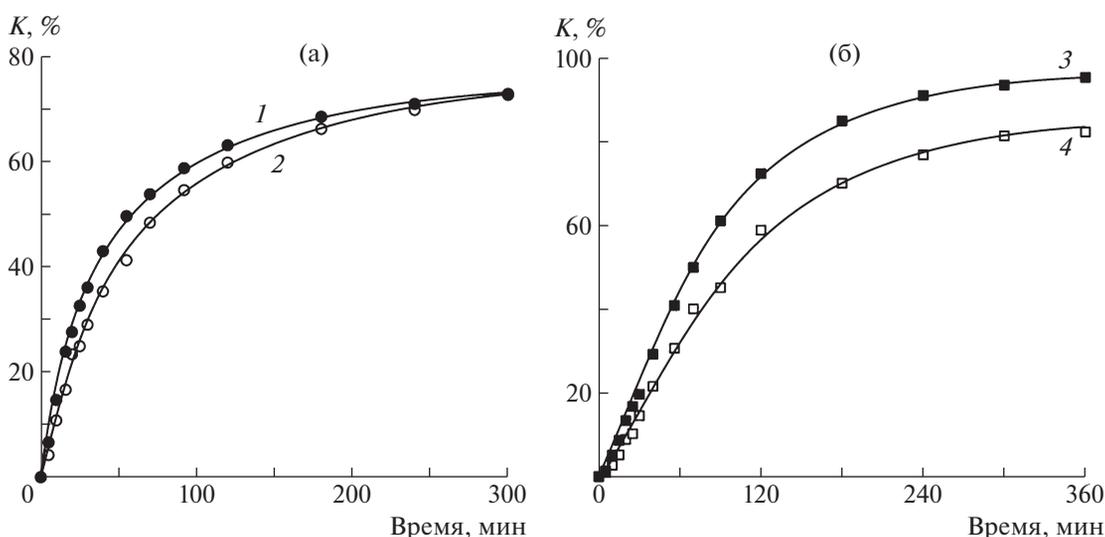


Рис. 6. Зависимости конверсии сомономеров от времени при сополимеризации эквимольного количества $C_1E_7P_5M$ (1) или $C_{12}E_7M$ (3) с ДАПА (2, 4); $\Sigma[M]_0 = 20$ мас. %.

ный мономер), является очень небольшое влияние суммарной начальной концентрации сомономеров на составы образующихся сополимеров (рис. 7), которые были близки к составам исходных мономерных смесей в ходе всего процесса. В количественной форме это нашло отражение в значениях Φ , которые составили 10 и менее для всех синтезированных аминоксодержащих молекулярных щеток.

Основной причиной отсутствия концентрационного эффекта стало применение в данной серии экспериментов малополярных органических растворителей, не склонных к сильным ассоциативным

взаимодействиям с молекулами органических веществ. В таких растворителях ассоциация мономеров менее выражена, и влияние ассоциативных факторов в рассматриваемых системах не проявилось. Это сделало целесообразным вычисление и адекватное использование констант сополимеризации. Были проведены синтезы в широком интервале соотношений мономеров, и диаграммы состава сополимеров, образующихся при низких значениях конверсии (не более 10%), показаны на рис. 8.

Как видно из табл. 1, рассчитанные методом Фейнмана–Росса относительные активности со-

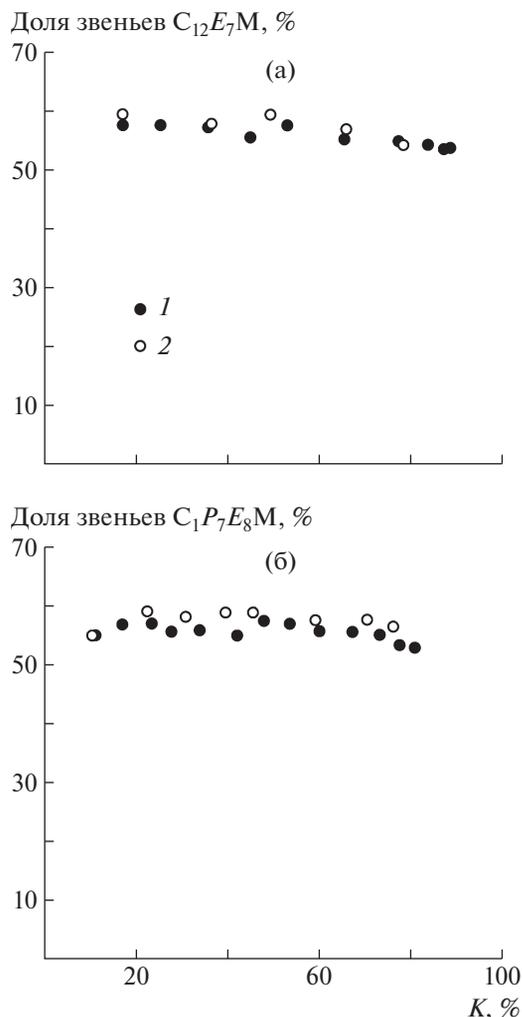


Рис. 7. Влияние конверсии и суммарной исходной концентрации сомономеров (при их эквимольном начальном соотношении) на состав образующихся сополимеров $C_{12}E_7M$ –ДАПА (а) и $C_1P_7E_8M$ –ДАПА (б). $\Sigma[M]_0 = 20$ (1) и 50 мас. % (2).

мономеров мало отличаются при изменении состава макромономеров и образовании молекулярных щеток типов МЩ-II–МЩ-IV. Вычисленные константы сополимеризации для всех аминоксодержащих полимеризационных систем позволяют довольно точно описать как начальные составы сополимеров, так и полученные при глубоких степенях превращения (при использовании различных соотношений и суммарных значений концентрации исходных сомономеров). В качестве примера на рис. 9 представлены зависимости состава сополимера $C_1E_7P_5M$ –ДАПА от конверсии, построенные по экспериментальным данным и расчетным, определенным на основе констант сополимеризации.

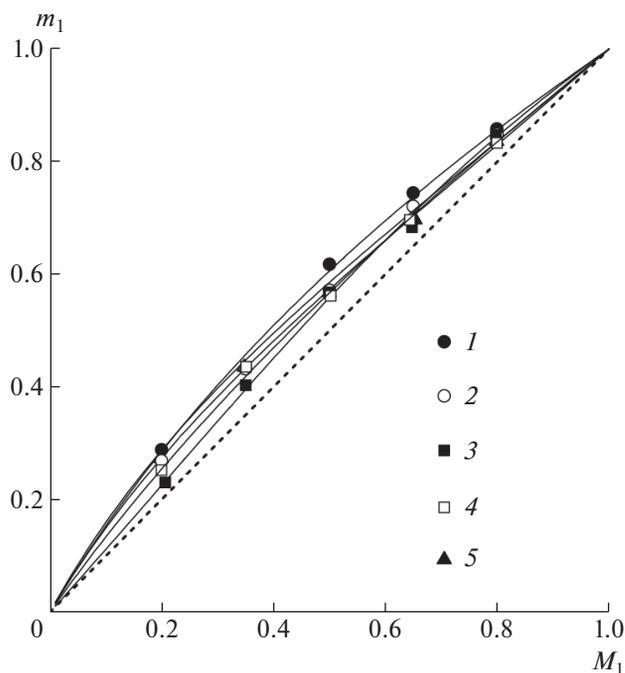


Рис. 8. Диаграммы состава сополимеров типа МЩ-II, МЩ-III, МЩ-IV. Обозначения точек, полученных при сополимеризации ДАПА с макромономерами C_1P_4M (1), $C_1E_7P_5M$ (2), $C_1E_7P_{10}M$ (3), $C_1P_7E_8M$ (4) и C_1E_7M (5).

Поведение синтезированных молекулярных щеток в растворах

Все синтезированные сульфосодержащие молекулярные щетки типа МЩ-I имели низкие молекулярные массы (значения среднечисленных молекулярных масс синтезированных полимеров составляли от 3800 до 6800), не растворялись в углеводородах, ацетонитриле, но хорошо растворялись в воде, *N,N*-диметилформамиде и диметилсульфоксиде. При небольшой доле звеньев АПСК указанные сополимеры также растворимы в тетрагидрофуране, а при содержании звеньев сульфокислоты 50% и более являются нерастворимыми в указанном растворителе. В водных растворах многие гомополимеры различных ОЭГ-МА проявляют термочувствительные свойства. Например, гомополимер метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата, содержащий в среднем 7.2 оксиэтильных звеньев, имеет значение ТФП 82°C [16]. Однако введение в аналогичный полимер ($n = 8$) 5 мол. % (или более) гидрофильных звеньев АПСК привело к потере термочувствительных свойств и растворимости полимера в воде во всем исследованном диапазоне температуры. Не демонстрировали такие свойства и все другие синтезированные щетки типа МЩ-I. Вероятно, для придания сульфосодержащим молекулярным

Таблица 1. Константы сополимеризации макромономеров разного строения (r_1) и ДАПА (r_2) в этилацетате или толуоле

Макромономеры	Растворитель	r_1	r_2
C_1P_4M	Этилацетат	1.47 ± 0.13	0.60 ± 0.04
$C_1E_7P_5M$	Этилацетат	1.32 ± 0.05	0.66 ± 0.02
$C_1E_7P_{10}M$	Этилацетат	1.42 ± 0.11	0.92 ± 0.05
$C_1P_7E_8M$	Этилацетат	1.24 ± 0.09	0.71 ± 0.03
$C_{12}E_7M$	Толуол	1.15 ± 0.05	0.60 ± 0.02

щеткам термочувствительных свойств необходимо сбалансировать их амфифильность путем введения дополнительных гидрофобных фрагментов.

В табл. 2 представлены условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики синтезированных аминоксодержащих сополимеров. Все синтезированные щетки типов МЩ-II–МЩ-IV не растворимы в неполярном гексане и растворимы в более полярном толуоле, а также таких органических растворителях, как этилацетат, тетрагидрофуран и ацетонитрил. В воде при нормальных условиях большинство полимеров растворяется, но многие из них при нагревании растворов до определенных значений температуры теряют растворимость. Это выражается в помутнении растворов, что сопровождается резким понижением коэффициента светопропускания — со 100% до 0 (рис. 10). При охлаждении растворы вновь становятся прозрачными. Таким образом, в водных растворах такие молекулярные щетки проявляют термочувствительные свойства по типу НКТР. Для синтезированных аминоксодержащих сополимеров характерны и рН-чувствительные свойства, поскольку значения ТФП изменяются в зависимости от рН. Были выявлены интересные особенности, связанные с влиянием состава и строения молекулярных щеток (длины гидрофильных ОЭГ- и(или) гидрофобных ОПГ-блоков, порядка их расположения в диблочных боковых цепочках, содержания аминных звеньев) на значения ТФП при различных рН и концентрации полимеров.

Известно, что в большинстве случаев значения ТФП понижаются при росте концентрации термочувствительных полимеров в водных растворах. Это характерно, например, для подробно исследованных термочувствительных (со)полимеров *N*-изопропилакриламида или сополимеров метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов с высшими алкилметакрилатами. Данный эффект связан с тем, что при повышении концентрации усиливаются межмолекулярные взаимодействия

(особенно между гидрофобными фрагментами макромолекул), что способствует образованию и укрупнению агрегатов макромолекул с дальнейшей потерей ими растворимости. В результате, образование водонерастворимой фазы в более концентрированных растворах происходит при менее высоких значениях температуры. Однако в ряде случаев значения ТФП зависят от концентрации полимеров очень слабо, что свидетельствует о преобладании внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий даже при повышенных значениях концентрации. Такие эффекты выявлены, например, для некоторых производных гидроксиэтилцеллюлозы [36] и поли(*N,N*-бис-(2-метоксиэтил)акриламида [37], для модифицированных полилактидов, содержащих ОЭГ-

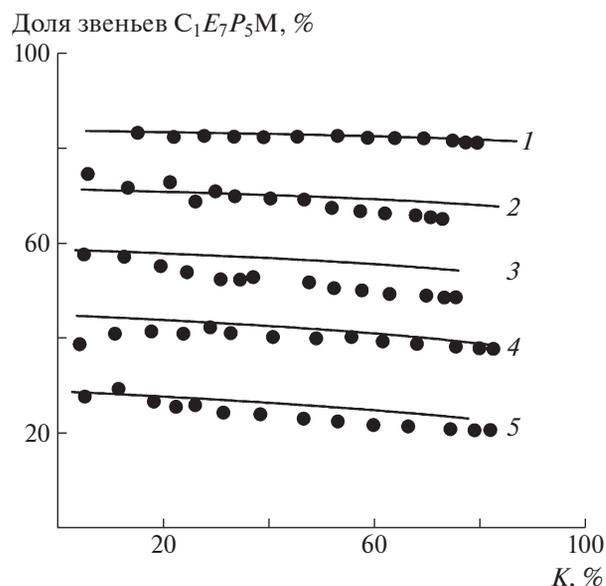


Рис. 9. Влияние конверсии на состав сополимеров $C_1E_7P_5M$ –ДАПА при исходных соотношениях мономеров 80 : 20 (1), 65 : 35 (2), 50 : 50 (3), 35 : 65 (4) и 20 : 80 (5). Точки — экспериментальные данные, линии — расчет на основе констант сополимеризации.

Таблица 2. Составы (для низких значений конверсии) и молекулярно-массовые характеристики (для высоких) синтезированных аминоксодержащих сополимеров; $M_2 = \text{ДАПА}$

Полимер, №	M_1	$M_1 : M_2$	$\Sigma[M]_0$, мас. %	$m_1 : m_2^*$	M_n^{**}	\bar{D}^{**}
1	$C_{12}E_7M$	80 : 20	20	85 : 14	15746	1.70
2	$C_{12}E_7M$	50 : 50	20	62 : 38	7892	1.23
3	$C_{12}E_7M$	35 : 65	20	46 : 54	10037	1.36
4	$C_1E_7P_5M$	80 : 20	20	86 : 14	5900	1.63
5	$C_1E_7P_5M$	65 : 35	20	74 : 26	5950	1.50
6	$C_1E_7P_5M$	50 : 50	20	58 : 42	3800	1.43
7	$C_1E_7P_{10}M$	95 : 5	30	96 : 4	16800	1.61
8	$C_1E_7P_{10}M$	90 : 10	30	93 : 7	15900	1.73
9	$C_1E_7P_{10}M$	80 : 20	20	86 : 14	10200	1.36
10	$C_1E_7P_{10}M$	65 : 35	20	68 : 32	8950	1.37
11	$C_1E_7P_{10}M$	50 : 50	20	54 : 46	6900	1.24
12	$C_1P_7E_8M$	95 : 5	30	96 : 4	9500	1.41
13	$C_1P_7E_8M$	90 : 10	30	92 : 8	9100	1.31
14	$C_1P_7E_8M$	80 : 20	20	83 : 17	8000	1.26
15	$C_1P_7E_8M$	65 : 35	20	70 : 30	6850	1.20
16	$C_1P_7E_8M$	50 : 50	20	55 : 45	5800	1.12

Примечание. Для полимеров 1–3 – толуол, для полимеров 4–16 – этилацетат.

*Для сополимеров, образующихся при конверсии мономеров не более 10%.

**Для сополимеров, полученных при высоких значениях (более 70%) конверсии мономеров.

цепочки [38]. В каждом из перечисленных случаев, это наблюдалось только для определенных составов полимеров, что указывает на нетривиальность подобных зависимостей и их реализации лишь при определенных характеристиках амфифильных термочувствительных полимеров.

Именно такой вариант найден для нейтральных растворов синтезированных молекулярных щеток типа МЩ-III (рис. 11а), причем постоянство значений ТФП при разных значениях концентрации полимеров наблюдалось при различном содержании звеньев ДАПА (в интервале 0–20%). Для аминоксодержащих сополимеров двух других типов такой эффект отсутствовал – значения ТФП понижались при повышении концентрации. Соответствующий пример показан на рис. 11б для сополимера типа МЩ-IV. Понижение ТФП происходило и в кислых водных растворах – для сополимера додетоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата ($n = 7$) и ДАПА (тип МЩ-II) оно составило 3.2°C при росте концентрации от 0.1 до 1.0 мас. % На рис. 12 для 1%-ных нейтральных растворов сополимеров, содержащих диблочные боковые цепочки, показано, что при данных условиях порядок расположения

ОЭГ- и ОПГ-блоков не оказывал влияния на характер и степень изменения температуры фазовых переходов при повышении содержания аминных звеньев с 5 до 20 мол. %.

Важным свойством синтезированных молекулярных щеток можно назвать проявление ими рН-чувствительных свойств в водных растворах, причиной которых выступают кислотно-основные взаимодействия с участием аминоксодержащих групп. На рис. 13 представлены данные по влиянию рН среды на температуру фазовых переходов сополимеров с близким общим соотношением гидрофильных и гидрофобных блоков, но разным порядком их расположения в диблочных боковых цепочках. По мере повышения кислотности среды увеличивается доля протонированных аминоксодержащих групп, а повышение содержания положительно заряженных аммониевых групп в макромолекулах повышает их гидрофильность. Поэтому в кислых средах значения ТФП для обоих типов сополимеров заметно увеличиваются, причем отдаления между однитипными полимерами с разным содержанием звеньев ДАПА значительно возрастают. В щелочных средах (при приближении к рН 12), напротив, происходит резкое сближение значений

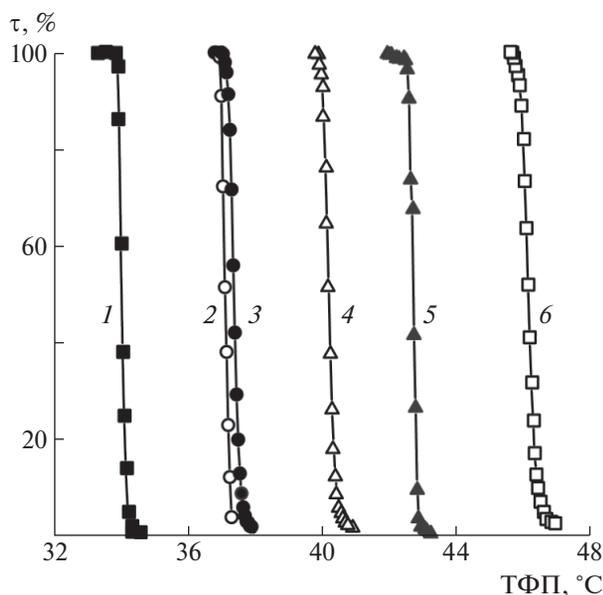


Рис. 10. Примеры зависимости степени светопропускания τ от температуры для водных растворов сополимеров $C_1E_7P_{10}M$ (1, 2, 5) или $C_1P_7E_8M$ (3, 4, 6) и ДАПА при содержании аминных звеньев 5 (1, 3), 10 (2, 4) и 20 мол. % (5, 6). Концентрация – 1.0 мас. %.

ТФП для однотипных молекулярных щеток, содержащих 5, 10 или 20% звеньев ДАПА. В этих условиях в макромолекулах практически не содержатся гидрофильные аммониевые группы, а незаряженные аминогруппы имеют амфифильный характер и не оказывают заметного влияния на общий гидрофильно-гидрофобный баланс макромолекул.

Наблюдается и некоторое влияние порядка расположения ОЭГ- и ОПГ-блоков в боковых цепочках. Когда “наружными” являются гидрофобные блоки (МЩ-IV), т.е. гидрофильный ОЭГ-блок расположен между двумя гидрофобными цепочками (основной цепью макромолекулы и ОПГ-блоком в боковой цепи), то степень влияния подкисления среды на значения ТФП заметно увеличивается (особенно при возрастании содержания аминогрупп в полимере). Например, при изменении pH от 6.7 до 2.6 для сополимера $C_1P_7E_8M$ -ДАПА(20), имеющего “наружные” гидрофобные ОПГ-цепочки, ТФП возрастает на 48°C (и полимер вплотную подходит к границе потери термочувствительных свойств), а для сополимера $C_1E_7P_{10}M$ -ДАПА(20), содержащего “наружные” гидрофильные ОЭГ-цепочки – только на 19°C. Еще одним отличием можно назвать прохождение зависимости ТФП от pH через явно выраженный минимум в случае сополимеров типа МЩ-IV с небольшим содержанием ДАПА (рис. 13б), особенно он заметен при содержании аминных звеньев 5%. Для сополимера типа

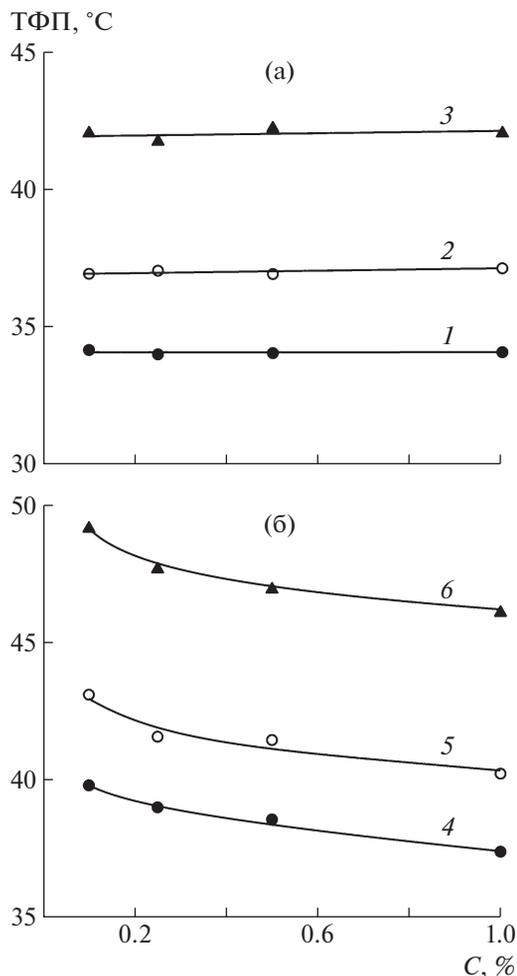


Рис. 11. Зависимости значений ТФП от концентрации сополимеров $C_1E_7P_{10}M$ (а) или $C_1P_7E_8M$ (б) с ДАПА в водных растворах (pH 6.7) при содержании аминных звеньев 5 (1, 4), 10 (2, 5) и 20 мол. % (3, 6).

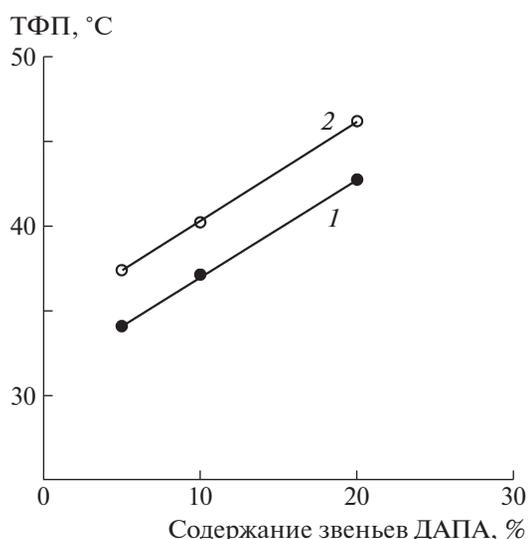


Рис. 12. Влияние содержания аминосодержащих звеньев в сополимерах $C_1E_7P_{10}M$ (1) или $C_1P_7E_8M$ (2) с ДАПА на значения ТФП в водных растворах (pH 6.7). Концентрация – 1.0 мас. %.

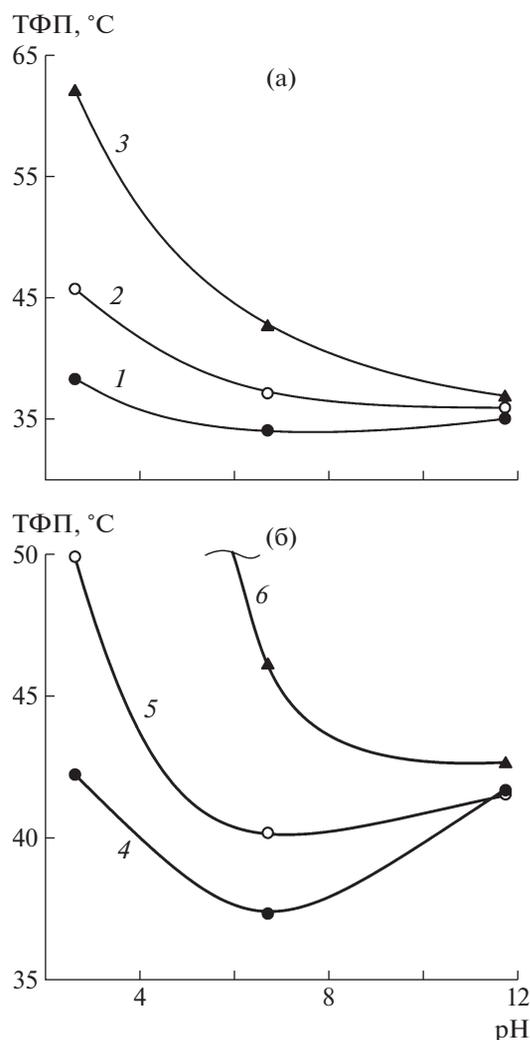


Рис. 13. Влияние значений рН водных растворов на значения ТФП сополимеров $C_1E_7P_{10}M$ (а) или $C_1P_7E_8M$ (б) с ДАПА при содержании аминных звеньев 5 (1, 4), 10 (2, 5) и 20 мол. % (3, 6). Концентрация – 1.0 мас. %.

МЩ-III (рис. 13а) с таким же содержанием аминных звеньев зависимость имеет едва выраженный минимум, а для полимера с 10% звеньев ДАПА экстремум вообще отсутствует.

Можно предположить, что зафиксированные для молекулярных щеток МЩ-III и МЩ-IV (имеющих разные порядки расположения ОЭГ- и ОПГ-блоков в боковых цепочках) отличия в зависимостях ТФП от концентрации полимеров и от рН водных растворов связаны с различными преобладающими конформациями макромолекул. Известно [24], что сополимеры метоксилиго(этиленгликоль)метакрилатов с высшими алкилметакрилатами и с высшими алкоксилиго(этиленгликоль)метакрилатами в воде образуют мицеллы разных типов. В первом случае, это классические мицеллы с гидрофобным ядром и

подвижной гидрофильной “коронай”, а во втором – мицеллы “цветочного” типа, поскольку в звеньях высших алкоксилиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов все ОЭГ-цепочки, связанные с двух сторон с гидрофобными фрагментами ядра мицеллы, образуют гидрофильные “петли” – “лепестки цветка”. Аналогично, синтезированные в настоящей работе молекулярные щетки МЩ-III могут образовывать мицеллы классического типа, а молекулярные щетки МЩ-IV – “цветочные”. В первом случае, подвижная гидрофильная “ОЭГ-корона” занимает больший объем и лучше препятствует как объединению мицелл в более крупные агрегаты, так и протонированию аминогрупп макромолекул (находящихся на поверхности “ядра”) с образованием ионов аммония, повышающих гидрофильность макромолекулы. В результате, повышение концентрации полимеров не приводит к формированию укрупненных агрегатов (и, как следствие, к понижению ТФП), а рост кислотности среды менее сильно повышает температуру фазовых переходов. В “цветочных” мицеллах гидрофильная “ОЭГ-корона” с обеих сторон связана с гидрофобным “ядром”, что должно повышать ее компактность и уменьшать препятствия для “внешних” взаимодействий с участием компонентов “ядра”. С этим могут быть связаны зафиксированные для полимеров типа МЩ-IV понижение ТФП при повышении концентрации и более резкое повышение ТФП в сильнокислой среде.

Амфифильные молекулярные щетки типа МЩ-II, которые содержат в макромономерных звеньях только ОЭГ-блок и концевой додецильный радикал, имеющий ярко выраженные гидрофобные свойства, проявляют термочувствительность в водных растворах в гораздо более узком интервале условий по сравнению с полимерами типа МЩ-III и МЩ-IV, в боковых цепочках которых гидрофобные функции выполняют ОПГ-блоки. Так, при эквимольном соотношении звеньев додетоксилиго(этиленгликоль)метакрилата ($C_{12}E_7M$) и ДАПА такие молекулярные щетки в нейтральной и щелочной среде не растворяются в воде и становятся водорастворимы только в сильно кислой среде (рН 2.6), но не подвергаются фазовым переходам при нагревании вплоть до температуры кипения растворителя. Уменьшение содержания макромономерных звеньев в сополимерах $C_{12}E_7M$ и ДАПА (до соотношения 30 : 70 или 10 : 90) обеспечивает растворимость в воде при всех значениях рН. Однако такие полимеры не выпадают в осадок при нагревании водных растворов с рН 2.6 или 6.4. Лишь в слабоосновной среде (рН 9.2) они начинают проявлять термочувствительные свойства, и значения ТФП составляют 79.4°C (30 : 70) и 48.2°C (10 : 90). Такие же свойства в водных растворах (при тех же рН) продемонстрировали и аналогичные сополимеры, в

которых гидрофильная ОЭГ-цепочка увеличена на три звена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определены условия синтеза композиционно-однородных сульфо- или аминосодержащих молекулярных щеток методом гомогенной радикальной сополимеризации в растворителях мономеров АПСК или ДАПА с амфифильными макромономерными (мет)акриловыми эфирами, содержащими гидрофильные (ОЭГ-) и гидрофобные (ОПГ-, *n*-додецильные) блоки разной длины и порядка расположения. При синтезе сульфосодержащих сополимеров в водных растворах выявлен сильный концентрационный эффект – влияние исходных значений концентрации сомономеров (при их неизменном соотношении) на состав образующихся сополимеров. При синтезе аминосодержащих сополимеров в толуоле или этилацетате отсутствие концентрационного эффекта позволяет использовать найденные для пяти полимеризационных систем коэффициенты относительной активности сомономеров для адекватного вычисления состава молекулярных щеток при любых значениях конверсии, соотношениях и концентрации сомономеров. Строение макромономеров практически не влияет на синтез аминосодержащих щеток, но порядок расположения ОЭГ- и ОПГ-блоков в боковых цепочках отражается на особенностях фазовых переходов полученных стимулчувствительных сополимеров в водных растворах – зависимости ТФП от концентрации полимеров и от значений pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проектов № 20-13-00161 (исследования аминосодержащих полимеров) и № 21-73-00271 (исследования сульфосодержащих полимеров).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz J.-F., Hoth A., Schade K. // Des. Monomers Polym. 2009. V. 12. № 4. P. 343.
2. Lutz J.-F. // J. Polym. Sci. A. 2008. V. 46. № 11. P. 3459.
3. Badi N. // Prog. Polym. Sci. 2017. V. 66. P. 54.
4. Sundararajan S., Samui A.B., Kulkarni P.S. // React. Funct. Polym. 2018. V. 130. P. 43.
5. Liu M., Leroux J.-C., Gauthier M.A. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 48. P. 111.
6. Neugebauer D. // Polym. Int. 2007. V. 56. № 12. P. 1469.
7. Terashima T., Sugita T., Fukae K., Sawamoto M. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 589.
8. Zhang J., Liao B., Meng Y., Li S., Lin X., Huang J., Pang H. // J. Dispers. Sci. Technol. 2020. V. 41. № 4. P. 628.
9. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S., Arifullin I.R., Kazantsev O.A., Savinova M.V., Sivokhin A.P. // Polym. Bull. 2021. V. 78. № 10. P. 5833.
10. Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Orekhov S.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Simagin A.S., Savinova M.V., Bolshakova E.A., Korotaev M.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 38. P. 50982.
11. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V. // Coll. Surf. A. 2015. V. 481. P. 20.
12. Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. // Des. Monomers Polym. 2015. V. 18. № 4. P. 378.
13. Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V. // Eur. Polym. J. 2018. V. 100. P. 18.
14. Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Savinova M.V. // Des. Monomers Polym. 2017. V. 20. P. 136.
15. Zhang X., Dai Y. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 18. P. 2212.
16. Sivokhin A.P., Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Gubanova O.V., Kamorin D.M., Zarubina I.S., Bolshakova E.A. // Polym. J. 2021. V. 53. P. 655.
17. Sivokhin A., Orekhov D., Kazantsev O., Sivokhina O., Orekhov S., Kamorin D., Otopkova K., Smirnov M., Karпов R. // Polymers. 2022. V. 14. № 1. P. 137.
18. Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V. // Polymer Science C. 2015. V. 57. № 1. P. 3.
19. Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Yakimansky A.V. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1248.
20. Xiang S., Gao Y., Shi C. // Adv. Civ. Eng. 2020. ID 8810443.
21. Vancoillie G., Frank D., Hoogenboom R. // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 6. P. 1074.
22. Hattori G., Hirai Y., Sawamoto M., Terashima T. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 7248.
23. Shibata M., Matsumoto M., Hirai Y., Takenaka M., Sawamoto M., Terashima T. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 10. P. 3738.
24. Matsumoto M., Takenaka M., Sawamoto M., Terashima T. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 36. P. 4954.
25. Kröger A.P.P., Hamelmann N., Juan A. // ACS Appl. Mater. Int. 2018. V. 10. № 37. P. 30946.
26. Pia A., Kröger P., Paulusse M.J. // J. Control. Release. 2018. V. 286. P. 326.
27. Rubio-Cervilla J., Gonzalez E., Pomposo J. // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 10. P. 1.

28. *De-La-Cuesta J., Asenjo-Sanz I., Latorre-Sánchez A.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 109. P. 447.
29. *Kamorin D.M., Simagin A.S., Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Bolshakova E.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V., Orekhov S.V.* // Polym. Bull. 2021 (in press).
30. *Simonova M., Kamorin D., Kazantsev O., Nepomnyashaya M., Filippov A.* // Polymers. 2021. V. 13. № 16. P. 2715.
31. *Мягченков В.А., Френкель С.Я.* Композиционная неоднородность сополимеров. Ленинград: Химия, 1988.
32. *Kuckling D., Doering A., Krahl F., Arndt K.-F.* // Polym. Sci. Compreh. Ref. 2012. V. 8. P. 377.
33. *Leoni A., Franco S., Saini G.* // Makromol. Chem. 1973. V. 165. № 1. P. 97.
34. *Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Sivohin A.P., Igolkin A.V., Goncharova O.S., Kamorin D.M.* // J. Polym. Res. 2012. V. 19. № 6. P. 1.
35. *Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 734.
36. *Dai M., Tian Y., Fan J., Ren J., Liu Y., Rahman M., Ju B., Ren X., Ma H.* // BioRes. 2019. V. 14. № 4. P. 7977.
37. *Hechenbichler M., Laschewsky A., Gradzielski M.* // Coll. Polym. Sci. 2021. V. 299. P. 205.
38. *Zhang P., She P., He J., Xiang Z., Li Z., Caob Y., Zhang X.* // React. Funct. Polym. 2019. V. 142. P. 128.

УДК 541(14+64)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

© 2022 г. Н. Н. Шевченко^{а,*}, Б. М. Шабсельс^а, Д. И. Юрасова^а, Ю. О. Скуркис^а^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

В обзоре приведены последние достижения в области формирования фотонно-кристаллических структур на основе полимерных частиц со структурой ядро–оболочка. Синтез полимерных частиц, ядро которых сформировано на основе жестко сшитых полимеров, а оболочка на основе термопластичных полимеров или эластомеров, позволяет создавать так называемые стимул-чувствительные (или “умные”) фотонные кристаллы. Рассмотрены основные принципы самосборки полимерных частиц в периодические коллоидные структуры. Формирование эластичных 3D-структур большой площади возможно в процессе самоорганизации частиц ядро–оболочка за счет их сжатия при высоких температурах. Также показаны перспективы применения “умных” фотонно-кристаллических пленок.

DOI: 10.31857/S230811472270008X

ВВЕДЕНИЕ

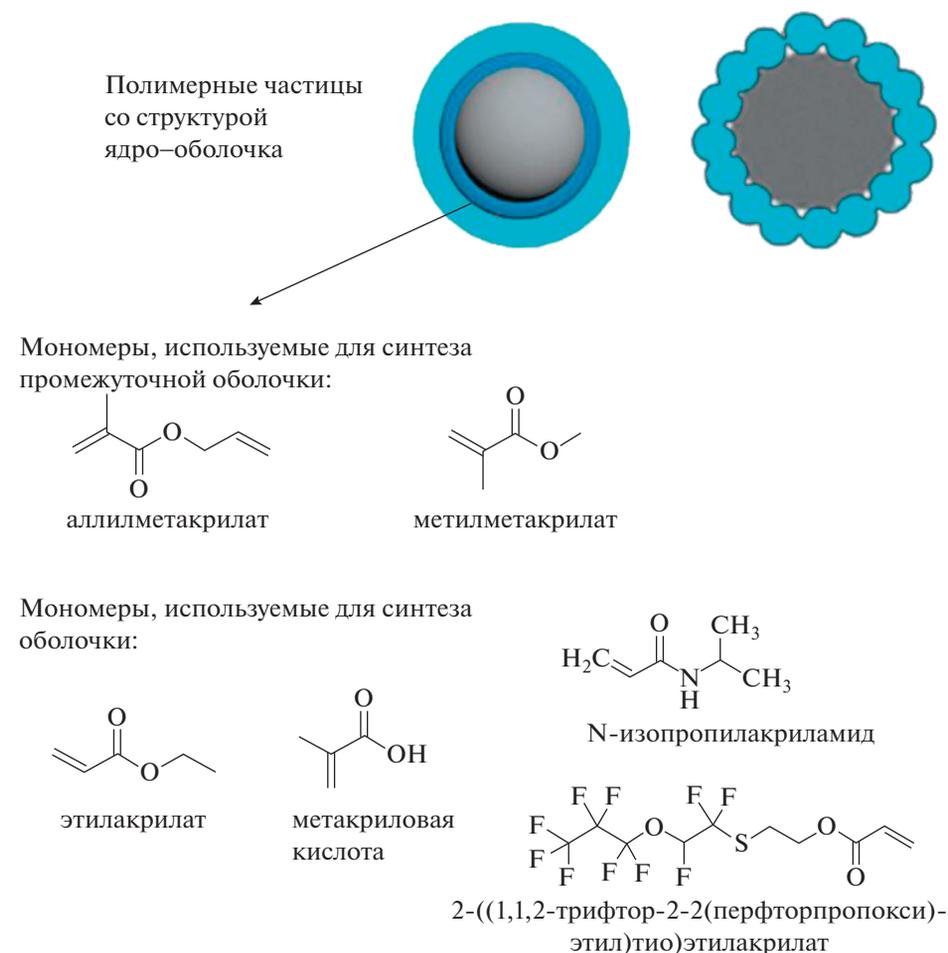
Бурное развитие нанотехнологии обусловлено потребностью в создании иерархических материалов с принципиально новыми физическими, физико-химическими и биологическими свойствами [1–5]. Одним из способов получения таких материалов является самосборка монодисперсных полимерных частиц. Хорошая сольватация поверхности и электростатическое отталкивание одноименно заряженных полимерных частиц позволяют избежать их агрегации при испарении дисперсионной среды и получить уже в дисперсии периодическую коллоидную структуру (рис. 1а), которая может быть сохранена при формировании твердотельных упорядоченных матриц. Такие матрицы проявляют свойства фотонных кристаллов (ФК) [6–11]. Принципиальное свойство ФК заключается в пространственно-периодическом изменении его диэлектрической проницаемости с периодом, сравнимым с длиной волны света (рис. 1б). Наличие периодичности в структуре ФК приводит к формированию фотонной запрещенной зоны – энергетической области, в пределах которой распространение света внутри кристалла подавлено в некоторых или во всех направлениях [12–14]. Структуры, в которых показатель преломления периодически изменяется в одном, двух или трех измерениях,

называют одномерными, двумерными или трехмерными ФК соответственно. Современные технологии микроэлектроники позволяют получать одномерные и двумерные ФК (материалы с одно- и двумерной модуляцией диэлектрических свойств). Недостаток таких структур – невозможность создания полной трехмерной запрещенной зоны, так как в них имеется по меньшей мере одно измерение, в котором спектр фотонов непрерывен. В связи с этим конечной целью для практических приложений ФК является создание трехмерных упорядоченных систем, которые позволят обеспечить высокую плотность структурных элементов и при определенных условиях реализовать полную фотонную запрещенную зону (рис. 1в). На основе фотонно-кристаллических пленок с полной фотонной запрещенной зоной могут быть получены материалы, перспективные в качестве новой элементной базы для технологий в оптоэлектронике [15–26]. С практической точки зрения интерес представляют трехмерные ФК с минимальным количеством дефектов в своей структуре. Низкая плотность монодисперсных полимерных частиц (например, на основе ПС или ПММА) дают возможность избежать образования дефектов при их седиментации, и в условиях близких к равновесным, сформировать трехмерные решетки высокой степени совершенства.

Следует отметить, что в процессе высыхания дисперсионной среды может формироваться полидоменная структура (рис. 1г). В результате в каждом домене образуется совершенный трехмерный ФК, однако ориентация частиц в соседних доменах может не совпадать (рис. 1д). Кроме того, наличие расстояния между доменами (трещин) не позволяет использовать такие пленки для дальнейшего их практического применения. Решени-

ем данной проблемы стало использование в качестве структурных элементов ФК монодисперсных полимерных частиц ядро/оболочка.

В обзоре приведены данные по синтезу полимерных частиц со структурой ядро–оболочка и формированию на их основе ФК [27–34]. Ниже показана структура полимерных частиц типа ядро–оболочка и основные мономеры, используемые при синтезе оболочки.



Варьирование природы полимера оболочки и ее толщины позволяет формировать так называемые стимул-чувствительные (или “умные”) трехмерно-упорядоченные структуры. В таких фотонно-кристаллических структурах положение фотонной запрещенной зоны будет определяться не только величиной диаметра ядра, но и физическими свойствами оболочки, которые могут меняться в зависимости от приложенного внешнего воздействия (давление, температура, pH и т.д.). Стимул-чувствительные трехмерно-упорядоченные структуры могут быть получены в процессе самосборки монодисперсных полимерных частиц ядро–оболочка за счет их сжатия при высоких температурах, в англоязычной литературе

этот метод называют “melt-shear organization technique”. При использовании такого метода реализуются условия, при которых жестко сшитые полимерные ядра формируют трехмерную кристаллическую структуру внутри сплошной матрицы полимера оболочки. Особый интерес представляют эластичные трехмерно-упорядоченные ФК. Поскольку даже незначительные деформации в пленке (например, растяжение), вызывают изменение оптических свойств из-за изменения расстояния между частицами, в результате появляется возможность создания перспективных метаматериалов с нелинейно-оптическими свойствами.

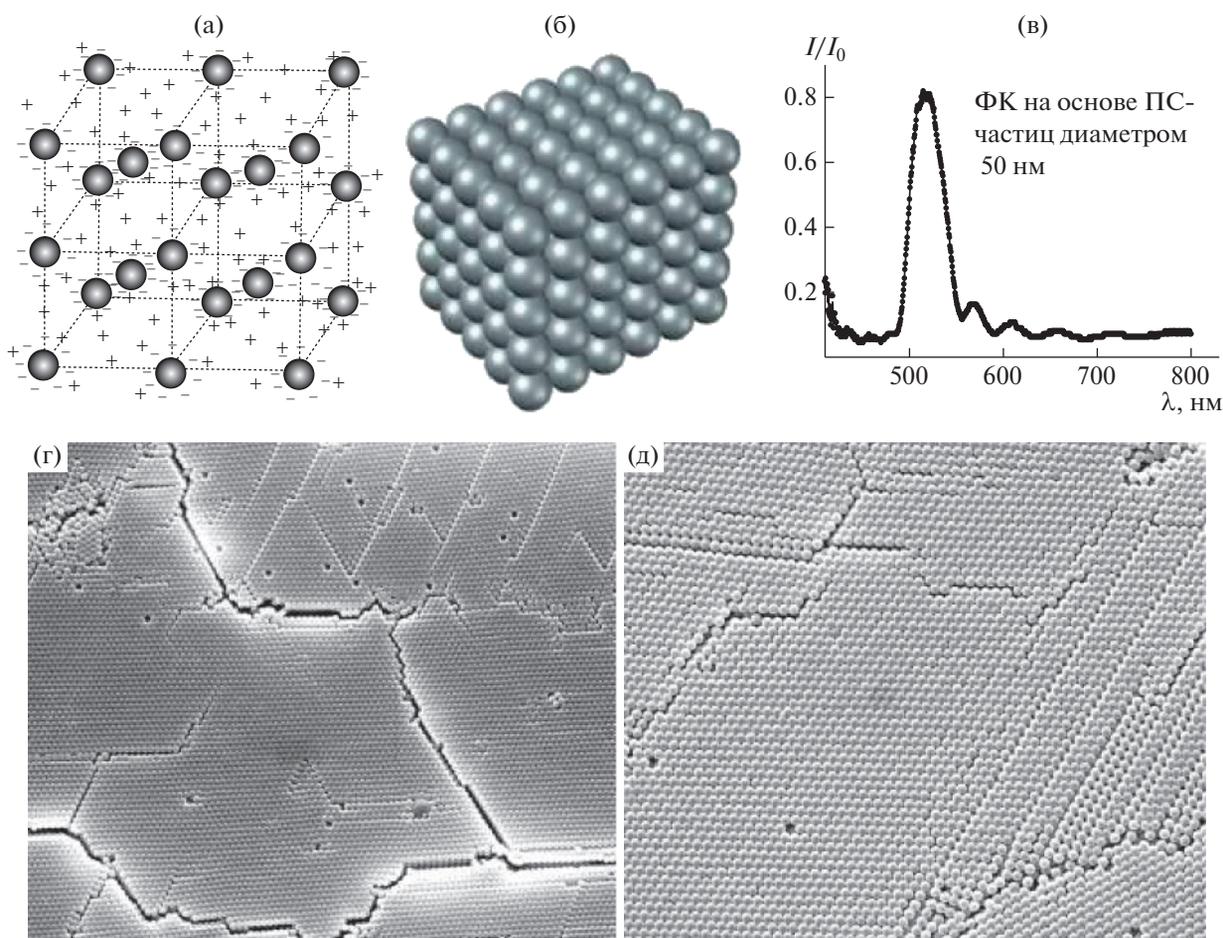


Рис. 1. Образование периодической коллоидной структуры в разбавленных дисперсиях латекса (а), модель трехмерного фотонного кристалла (б), спектр отражения тонкой пленки на основе полимерных ПС-частиц (в), наличие трещин в пленке полимерного ФК (г) и различная ориентация частиц в соседних доменах ФК (д). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

С целью получения стимул-чувствительных 3D-структур наиболее перспективными представляются полимерные частицы, ядро которых сформировано на основе жестко-сшитых полимерных цепей. При этом форма и размер частиц ядра не должны деформироваться в процессе приложенного давления или температуры. Напротив, полимер оболочки должен быть сформирован на основе термопластичных полимеров или эластомеров [35–37]. Для исключения диффузии полимерных цепей оболочки в процессе термического сжатия необходимо, чтобы они были ковалентно связаны с полимерными цепями локализованными на поверхности частиц ядра. Как правило, частицы ядро–оболочка получают методами гетерофазной полимеризации, такими как эмульсионная, дисперсионная или осадительная полимеризация, при этом наиболее часто используют метод двустадийной (или последовательной) эмульсионной полимеризации [38–41]. Более редким, трудоемким и дорогим способом формирования частиц ядро–оболочка является метод эмульсионной полимеризации с использованием микрофлюидных устройств [42–45]. Синтез полимерных микросфер с применением микрофлюидных устройств (микрофлюидных чипов) позволяет получать частицы с уникальными воспроизводимыми свойствами. В процессе формирования капле эмульсии и их полимеризации можно контролировать как диаметр капле эмульсии, так и их агрегативные свойства, что определяет функциональные и структурные свойства поверхностного слоя микросфер. Синтез полимерных микросфер с морфологией ядро–оболочка с применением микрофлюидных устройств предполагает не только понимание процесса стабилизации двухфазных (или много-

фазных) систем, но и возможность управления процессом стабилизации. В процессе формирования капле эмульсии и их полимеризации можно контролировать как диаметр капле эмульсии, так и их агрегативные свойства, что определяет функциональные и структурные свойства поверхностного слоя микросфер. Синтез полимерных микросфер с морфологией ядро–оболочка с применением микрофлюидных устройств предполагает не только понимание процесса стабилизации двухфазных (или много-

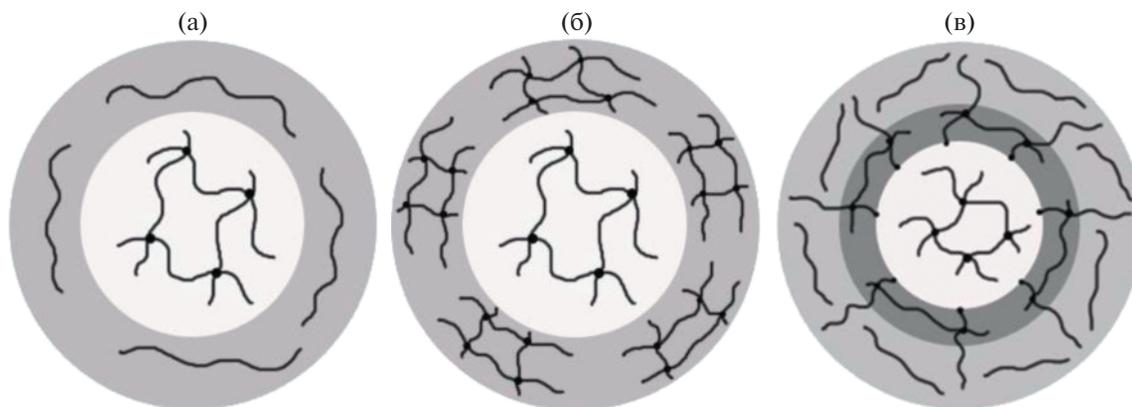


Рис. 2. Структура полимерных частиц типа ядро–оболочка: а – жестко сшитое ядро и не сшитая оболочка; б – жестко сшитое ядро и сшитая оболочка; в – жестко сшитое ядро, слабо сшитый промежуточный слой и не сшитая оболочка.

фазных) эмульсий, но и разработку более сложных капиллярных диспергаторов и их последовательностей в таких аппаратах [45, 46]. Основным существенным недостатком этого метода на сегодняшний день является нерешенная задача синтеза полимерных дисперсий большого объема.

По своей структуре полимерные частицы типа ядро/оболочка делятся на два вида. В первом случае оболочка состоит из сплошного равномерного слоя полимера (термопластичного или эластомерного), во втором оболочка частиц имеет “малиноподобную” форму. Форма и толщина оболочки будет зависеть от того, насколько термодинамически совместимы мономер оболочки и полимер ядра [29]. Ряд авторов отмечают, что для исключения формирования частиц “малиноподобной” структуры необходимо, чтобы между ядром и оболочкой существовал промежуточный полимерный слой. Так, O.L. Pursiainen с соавторами синтезировали в качестве ядра частицы на основе ПС, а в качестве промежуточного полимерного слоя – оболочку на основе ПММА. При этом эластомерную оболочку формировали на основе поли(этилакрилата) (ПЭА) [47]. В работе [48] ядром служили частицы, полученные полимеризацией этоксиполиэтиленгликоль метакрилата. Оболочку формировали на основе сополимера метоксиполи(этиленгликоль) метакрилата и акриловой кислоты. Авторы отмечают, что поскольку мономер ядра и мономер оболочки близки по своей гидрофобности, можно избежать образования промежуточного слоя между ядром и оболочкой. J. Kredel с соавторами описали синтез монодисперсных частиц ядро–оболочка, при этом в качестве функциональных сомономеров оболочки использовали этилакрилат и (2-((1,1,2-трифтор-2-(перфторпропокси)этил)тио)этилакрилат), в качестве мономера ядра – бензилакрилат, а мономеров промежуточного слоя – смесь стирола с аллил метакрилатом [49]. Они показа-

ли, что увеличение толщины промежуточного слоя позволяет варьировать оптические и механические свойства фотонно-кристаллических структур. Так, увеличение толщины промежуточного слоя приводит к более длительной релаксации пленки после снятия приложенного давления. Кроме того, вызванное давлением изменение цвета может быть необратимо зафиксировано под действием УФ-облучения (для этого в состав промежуточной полимерной оболочки нужно предварительно ввести УФ-инициатор (например, бензофенон).

Необходимость существования промежуточного полимерного слоя у частиц между ядром и оболочкой также описана в работе [50]. Показано, что если и ядро и оболочка полимерных частиц состоят из не сшитых полимерных цепей, то форма ядра частиц при формировании ФК зависит от силы приложенного давления. В результате в процессе формирования 3D-структур под давлением при температуре более 150°C форма ядер частиц из сферической становится эллипсоидальной, а степень деформации ядер вблизи поверхности подложек максимальна. Такие неравномерные деформации ядер приводят к появлению дефектов в 3D-структурах и существенному ухудшению их нелинейно-оптических свойств. В случае полимерных частиц, ядро которых сформировано на основе жестко сшитых полимерных цепей, а оболочка – на основе не сшитых полимерных цепей (рис. 2а), в процессе сжатия при увеличении температуры существенно возрастает вероятность формирования неоднородных полимерных пленок. Это обусловлено тем, что с повышением температуры несшитые полимерные цепи оболочки могут диффундировать, в результате полимерная пленка становится неоднородной по толщине и нарушается упорядоченное расположение ядер. Однако если оболочка частиц будет состоять из полностью сшитых полимерных це-

пей (рис. 2б), то получить стимул-чувствительные трехмерно-упорядоченные структуры не представляется возможным. М. Gallei подчеркивает, что наиболее совершенные “умные” ФК на основе частиц ядро–оболочка могут быть получены, только если между жестко сшитым ядром и не сшитой оболочкой будет существовать промежуточный слой, состоящий из слабо сшитых полимерных цепей оболочки (рис. 2в). Наиболее распространенным способом формирования таких частиц является многостадийная эмульсионная полимеризация [51–55].

Таким образом, исследования в области синтеза частиц ядро–оболочка, перспективных для получения стимул-чувствительных ФК, сводятся к формированию сшитого ядра, промежуточного полимерного слоя и оболочки на основе термопластичных или эластомерных полимеров.

ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

Исследования последних десятилетий показали, что в процессе седиментации полимерных частиц из дисперсии образуются фотонные кристаллы с гранцентрированной кубической решеткой различной степени совершенства [56–62]. Первоначально полагали, что для получения идеальных трехмерных ФК нужно, чтобы частицы сначала образовывали периодические коллоидные структуры в дисперсионной среде. Т. Okubo отмечает, что необходимыми условиями для процесса самосборки частиц в дисперсии является баланс сил притяжения и отталкивания между частицами [63]. Для этого одноименно заряженные частицы должны электростатически отталкиваться и одновременно притягиваться к облаку противоионов в межчастичном пространстве. Другой подход состоял в том, что для формирования периодических коллоидных структур нужно, чтобы поверхностный слой частиц состоял из гидрофильных полимерных цепей. А.Н. Cardoso с соавторами [64] отмечают, что субмикронные частицы с таким гидрофильным поверхностным слоем “чувствуют” друг друга на расстоянии более 40 нм. Теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека не объясняет такие дальнедействующие силы [65]. Однако методами динамического светорассеяния было показано, что локализованные в поверхностном слое частиц гидрофильные цепи способны вытягиваться в дисперсионную среду и тем самым увеличивать гидродинамический диаметр на 50 нм. Разработанная Y. Terada с сотрудниками “динамическая” модель описывает процесс самосборки частиц в периодические коллоидные структуры через образование одномерных периодических структур [66]. Однако, несмотря на то, что исследователи детально изучили процесс

формирования периодических коллоидных структур и твердотельных структур на их основе [67–72], нерешенной осталась задача, как избежать образования полидоменной структуры в твердотельной пленке после испарения дисперсионной среды.

Первые попытки решить данную проблему были предприняты группой ученых под руководством Е. Kumacheva [73, 74]. Было показано, что в процессе спекания пленок ФК на основе частиц ядро–оболочка формируются трехмерные структуры толщиной до 200 мкм (рис. 3), в которых отсутствуют какие-либо трещины. Авторы утверждают, что для того, чтобы процесс спекания проходил без разрушения ФК-структуры, мономеры, выбранные для синтеза полимеров ядра и оболочки, должны удовлетворять двум важным требованиям. Во-первых, температура стеклования полимера, образующего ядро, и полимера, образующего оболочку, должны быть такими, чтобы при отжиге полимер оболочки переходил в вязкотекучее состояние, а полимер ядра остался бы твердым. Во-вторых, полимер, образующий оболочку, должен иметь температуру стеклования значительно выше 25°C. При этом разница в температуре стеклования полимера ядра и полимера оболочки должна составлять более 30°C. Так, было установлено, что для синтезированных частиц ядро–оболочка ПММА/П(ММА-ДМЭГ)/П(ММА-БА), где ДМЭГ – диметакрилат этиленгликоля, БА – бутилакрилат, температура стеклования оболочки зависит от соотношения звеньев метилметакрилата и бутил акрилата в составе полимерных цепей оболочки. Оказалось, что при концентрации бутилакрилата более 30 мас. %, температура стеклования полимера оболочки находится в диапазоне от 50 до 70°C, что является оптимальным при формировании ФК в процессе спекания. Кроме того, авторы показали, что толщина полимерной оболочки должна быть более 200 нм, чтобы полностью заполнить межчастичное пространство 3D-структур (рис. 3б).

Впервые идея формирования бездефектных ФК большой площади в процессе самоорганизации частиц ядро–оболочка вследствие их сжатия при высоких температурах была предложена в 2001 г. группой под руководством Т. Ruhl [75, 76]. Основная схема реализации предложенного метода представлена на рис. 4а. Предварительно на подложке формируется пленка на основе полимерных частиц ядро–оболочка. Далее пленку накрывают второй подложкой, систему нагревают до температуры выше температуры стеклования полимера оболочки. Градиент давления при этом составляет от 1 до 50 Бар. Такой способ позволяет получать полимерные ФК толщиной от 0.1 до 0.3 мм и площадью более 10 см² [77–79]. Т. Ruhl для синтеза частиц ядро–оболочка в качестве мо-

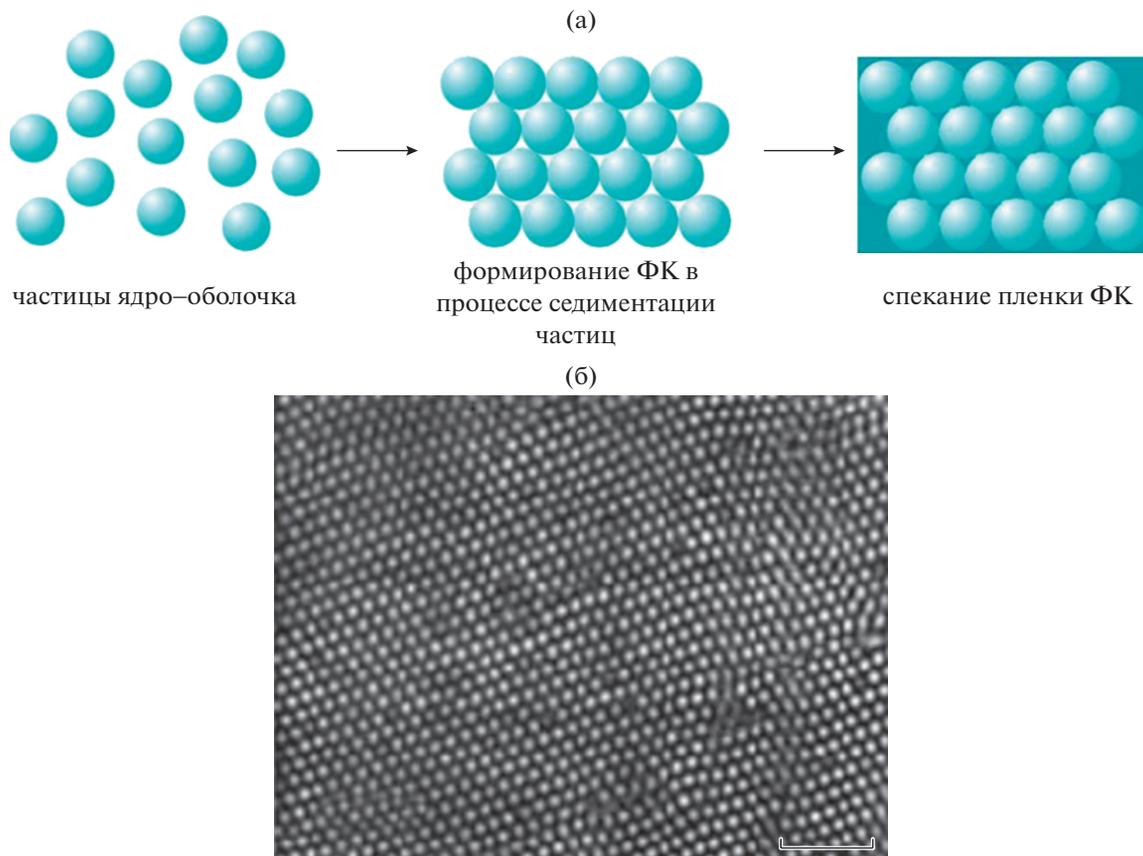


Рис. 3. Иллюстрация образования ФК в процессе седиментации и последующего спекания (а), конфокальная микроскопия среза ФК на основе полимерных частиц ПММА/П(ММА-ДМЭГ)/П(ММА-БА) (б). Напечатано с разрешения [60] © 1999 American Chemical Society.

номера ядра использовал стирол, мономера промежуточной оболочки — метилметакрилат, а мономера оболочки — этилакрилат. На основе синтезированных частиц ПС/ПММА/ПЭА при 170°C и давлении 5 Бар формируется пленка ФК, в которой отсутствуют разломы или трещины (рис. 4б). Оказалось, что такие “каучукообразные” ФК могут быть обратимо деформированы. При этом положение фотонной запрещенной зоны будет зависеть от приложенной силы. Сами авторы отмечают, что для исследованных ими фотонно-кристаллических пленок характерна разная степень упорядоченности. Так, ряд пленок толщиной 100 мкм имели фотонно-кристаллическую структуру толщиной от 25 до 40 мкм только у поверхности подложки. Однако внутренняя часть всех исследованных пленок была в меньшей степени или совсем неупорядоченной (рис. 4в). Несмотря на это, в спектрах отражения исследованных пленок наблюдается выраженный пик фотонной запрещенной зоны, который зависит от угла падения света.

В последние годы метод самоорганизации частиц ядро/оболочка путем их сжатия при высоких

температурах (melt-shear organization technique) был оптимизирован. В англоязычной литературе эта методика получила название BIOS (bending induced oscillatory shearing — изгиб вызванный колебанием при сдвиге). Схематично данный метод представлен на рис. 5. Для процесса BIOS полимерная пленка ФК на основе частиц ядро-оболочка толщиной 80 мкм помещается между двумя листами пленки ПЭТФ толщиной 120 мкм. В результате формируется ламинированная трехслойная структура ПЭТФ/ФК/ПЭТФ (рис. 5г) (сэндвич-пленка). Поскольку пленка ПЭТФ гораздо более жесткая по сравнению с пленкой ФК, при изгибе пленки ПЭТФ/ФК/ПЭТФ вокруг цилиндра внутри ФК возникает сильный сдвиг, строго параллельный поверхности пленки. После применения технологии BIOS частицы оказываются упакованными в гранецентрированную кубическую решетку. Оказалось, что правильное расположение частиц в узлах этой решетки зависит от скорости прохождения пленки ПЭТФ/ФК/ПЭТФ вокруг цилиндров и температуры [80–83]. Однако такой способ описан только для очень ограниченного ряда полимерных ча-

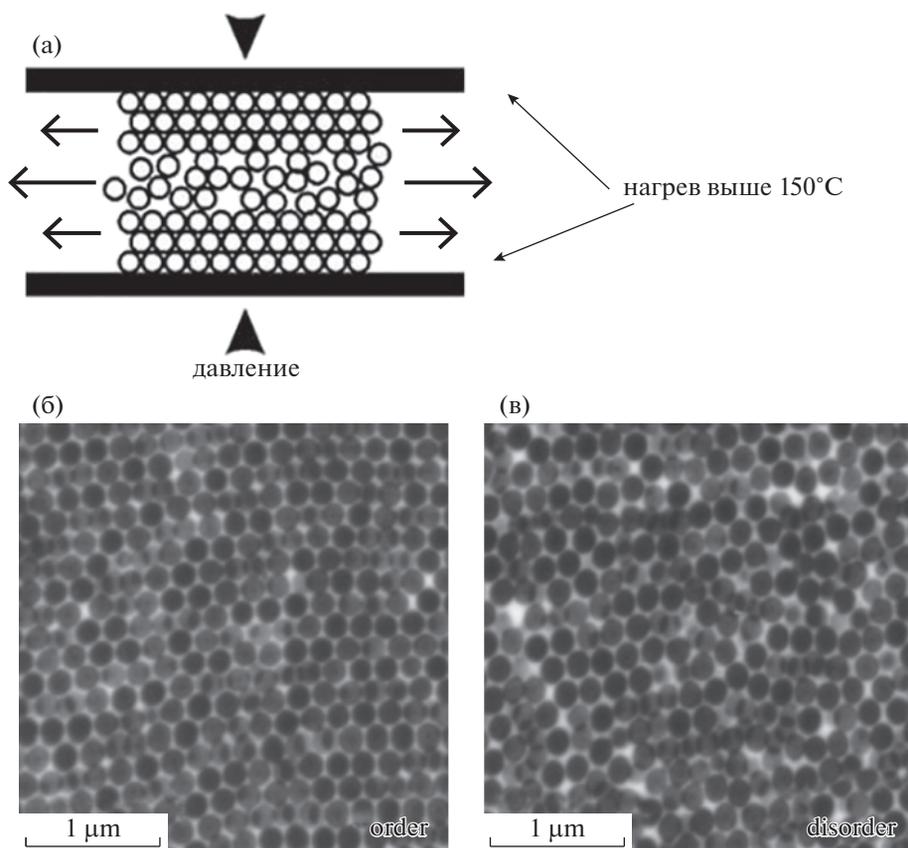


Рис. 4. Иллюстрация образования ФК в процессе самоорганизации частиц ядро–оболочка за счет их сжатия при высоких температурах и давлении (а), сканирующая электронная микроскопия среза ФК на основе полимерных частиц ПС/ПММА/ПЭА у края подложки (б) и в середине среза (в). Напечатано с разрешения [60] © 1999 American Chemical Society.

стиц типа ядро/оболочка. Так, в работе G.L. Li исследованы частицы, ядра которых состоят из жестко сшитых цепей ПС, далее синтезируется промежуточный слой на основе поли(этилакрилата), и оболочка на основе поли(2-этилгексил-акрилата) [82]. В исследовании группы Q. Zhao также изучали формирование полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка ПС/ПММА/ПЭА [84, 85]. Оказалось, что если смешать частицы трех разных размеров 92, 110 и 130 нм, то использование технологии BIOS позволяет сформировать полимерные ФК–структуры с уникальными свойствами. Цвет таких ФК зависит от соотношения частиц с различным диаметром, поскольку положение фотонной запрещенной зоны определяется соотношением и количеством частиц разного диаметра, расположенных в гранецентрированной кубической решетке. При этом пики брегговского отражения пленок ФК на основе частиц ядро–оболочка с тремя различными диаметрами лишь незначительно уширяются по сравнению с пиками брегговского отражения пленок ФК, полученными на основе частиц одного диаметра.

По мере увеличения числа цилиндров, по которым происходит изгибание пленки ПЭТФ/ФК/ПЭТФ, расположение частиц постепенно становится более регулярным, ширина пика брегговского отражения уменьшается, а интенсивность пика возрастает.

Таким образом, по сравнению с другими методами формирования пленок ФК, например метод центрифугирования [86], метод Ленгмюра–Блодже [87], метод самоорганизации частиц ядро–оболочка путем их сжатия при высоких температурах [88] с использованием технологии BIOS позволяет формировать ФК–пленки большой площади.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

Разработка селективных и чувствительных, а вместе с тем достаточно дешевых и компактных датчиков для быстрого определения токсичных веществ — одна из важных задач современной аналитической химии. Использование фотонных кристаллов в качестве основы для таких аналити-

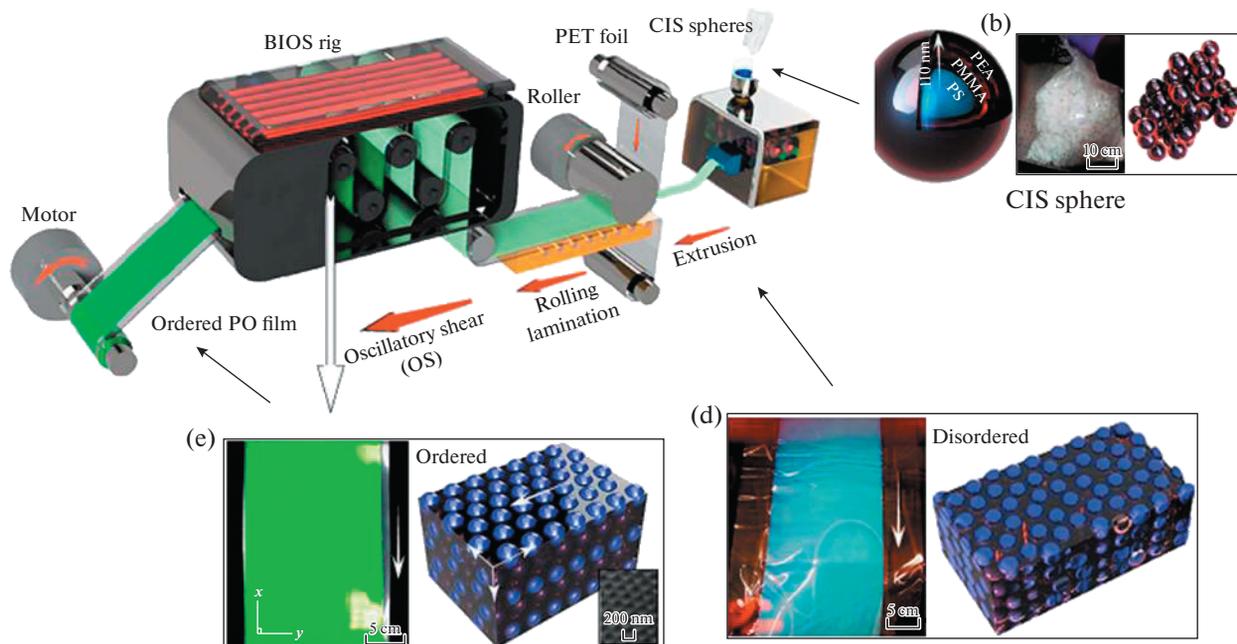


Рис. 5. Иллюстрация линии по производству ФК-пленки большой площади в процессе применения технологии BIOS: b – справа показаны частицы ядро–оболочка ПС/ПММА/ПЭА (CIS – core/interlayer/shell sphere) весом в 1 кг при комнатной температуре после сушки; частицы представляют собой порошок, состоящий из слипшихся неупорядоченных частиц; d – пленка ПЭТФ/ФК/ПЭТФ после прокатки–ламинирования (слева); стрелка указывает направление прохождения пленки через цилиндр; частицы упакованы случайным образом (справа); e – пленка ФК после BIOS (слева) с упаковкой частиц в ГЦК–решетку (справа); стрелка указывает направление сдвига; приведено изображение СЭМ, показывающее 3D–упаковку частиц. Напечатано с разрешения [83] © 2016 Springer Nature Limited.

ческих датчиков представляется весьма перспективным [89].

Под воздействием внешних факторов могут быть изменены порядок расположения ядер частиц, а также показатель преломления межчастичного пространства. В результате положение фотонной запрещенной зоны смещается в коротковолновую (или длинноволновую) область видимого спектра. Благодаря этому эластичные опалоподобные фотонные кристаллы могут изменять свой цвет в течение нескольких минут или даже секунд, что открывает перспективы применения таких пленочных структур в качестве сенсорных материалов. По сравнению с электронными или электрохимическими датчиками датчики на основе полимерных ФК не требуют дополнительного энергопотребления и просты в проведении анализа.

Так, С. Liu успешно апробировал датчик на основе полимерного ФК на основе частиц полистирол/поли(изопропилакриламида). Было показано, что при помещении пленок ФК в среды с различным рН, происходит существенное изменение цвета пленки [90]. На рис. 6а представлены спектры отражения, полученные при шести различных температурах (от 25 до 50°C) при фиксированном рН 4.0. Изменение температуры вызывало изменение положения запрещен-

ной зоны от 600 до 505 нм, при этом цвет полимерной ФК-пленки меняется с красного на зеленый. Кроме того, цвет полимерных ФК может изменяться в зависимости от температуры окружающей среды. На рис. 6б показаны рН-зависимые спектры отражения, полученные при постоянной температуре 35°C. Изменение рН от 8.0 до 2.0 вызывало смещение положения запрещенной зоны с 575 до 510 нм, при этом цвет полимерной ФК-пленки меняется с желтого на сине-зеленый.

В области полимеров, реагирующих на внешние воздействия, важное значение имеют ФК чувствительные к механическому воздействию. В частности, несколько лет назад С.G. Schäfer с сотрудниками исследовали синтез частиц ядро–оболочки, содержащих в ядре ПС, в промежуточном слое – цепи метилового эфира полиэтиленгликоль метакрилата, а в оболочке – поли(этилакрилат) [91–94]. Показано, что для пленки ФК шириной 1 см равномерное растяжение с помощью специального держателя с микрометрическим контролем приводит к смещению цвета отражения от красного к зеленому (рис. 7). Это обусловлено тем, что расстояние между частицами ядро–оболочка (параллельно направлению растяжения) увеличивается с ростом деформации под действием сил растяжения, что указывает на уменьшение шага решетки вдоль направления

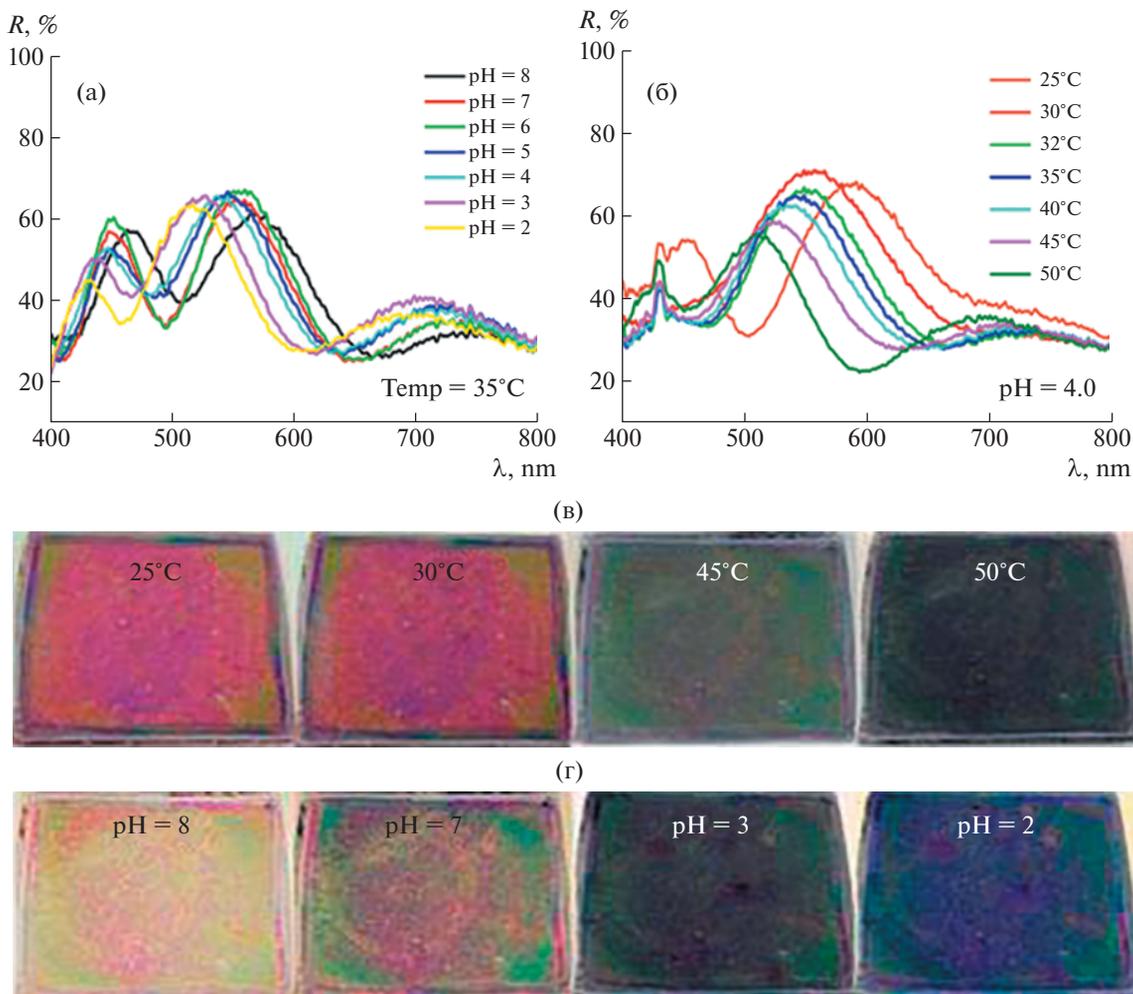


Рис. 6. а, б – Спектры отражения полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка полистирол/поли(изопропилакриламида) в зависимости от pH (а) и температуры (б); в, г – оптические фотографии пленок полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка, меняющих свой цвет под действием температуры (в) или pH (г). Напечатано с разрешения [90] © 2015 Elsevier.

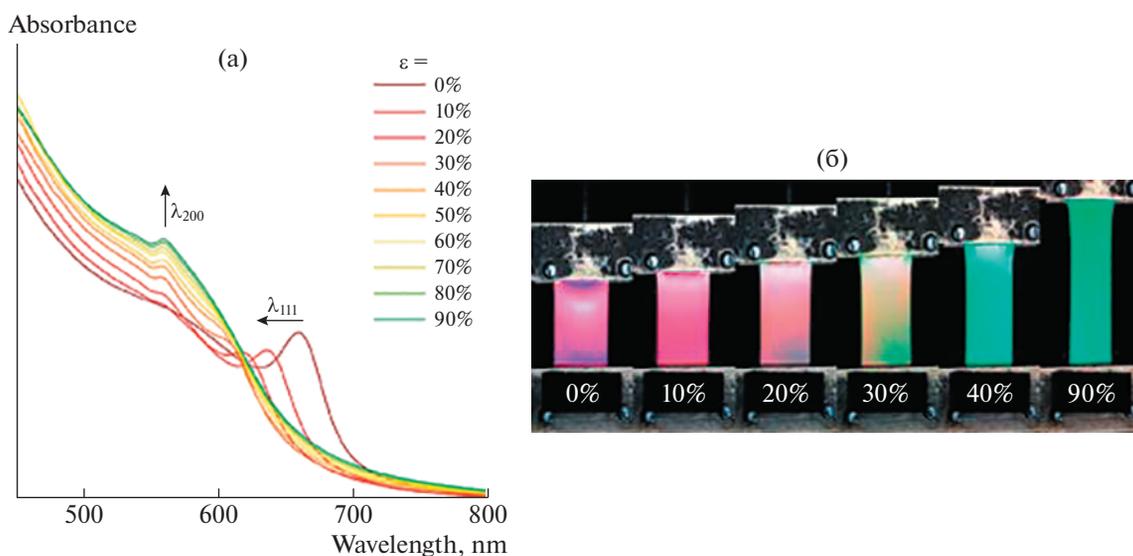


Рис. 7. а – Спектры отражения полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка в зависимости от силы растяжения; б – оптические фотографии полимерных ФК-пленок на основе частиц ядро–оболочка под действием сил растяжения. Напечатано с разрешения [94] © 2013, American Chemical Society.

толщины пленки. Соответствующие спектры отражения также свидетельствуют о смещении фотонной запрещенной зоны по мере того, как деформация возрастает от 0 до 90% (рис. 7а). Положение пиков изменяется почти линейно по мере увеличения деформации, что соответствует теоретическим предсказаниям [94].

Стимул-чувствительные полимерные ФК могут быть использованы в качестве датчиков, например, при формировании интеллектуальных этикеток, чувствительных к изменениям окружающей среды. Кроме того, такие пленки недороги, прочны и долговечны, что указывает на большой потенциал для их массового производства и практического применения. Помимо “умных” этикеток, позволяющих контролировать условия хранения продуктов, ФК-пленки с другими температурными переходами могут быть разработаны для контроля перегрева рабочих устройств, таких как батареи. Кроме того, идея механохромных и термохромных пленок ФК может сыграть важную роль в области защиты от подделок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные литературные данные свидетельствуют об определенных успехах, достигнутых в области получения монодисперсных полимерных частиц типа ядро–оболочка. Показано, что выбор состава мономерной смеси влияет на конечные характеристики получаемых ФК-структур (степень упорядоченности, наличие полидоменной структуры и т.д.).

Однако прогресс в создании полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка, описанный здесь, – это только первый шаг. Экспериментальные данные убедительно указывают на то, что реология частиц ядра определяется вязкоупругой природой матрицы оболочки, которую на данный момент получают только на основе этилакрилата или его производных. Разработка методов получения частиц ядро–оболочка с более сложным строением на основе других эластомеров является следующим шагом.

Работа выполнена в рамках госзадания № 122012000450-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habibi P., Moradi G., Moradi A., Golbabaee F.* // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2021. V. 16. 100504.
2. *Fan J., Zhang L., Wei S., Zhang Z., Choi S.-K., Song B., Shi Y.* // *Mater. Today.* 2021. V. 50. P. 303.
3. *Wang, F., Meng Z., Xue F., Xue M., Lu W., Chen W., Wang Y.* // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2014. V. 3–4. P. 1.
4. *Saraswati B., Joby J.* // *Opt. Lett.* 2016. V. 41. № 15. P. 3579.
5. *White E.M., Yatvin J., Grubbs J.B., Bilbrey J.A., Locklin J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2013. V. 51. № 14. P. 1084.
6. *Men'shikova A.Y., Shevchenko N.N., Evseeva T.G., Koshkin A.V., Pankova G.A., Shabsel's B.M., Faraonova V.V., Goikhman A.V., Yakimanskii A.V., Sazhnikov V.A., Alfimov M.V.* // *Polymer Science B.* 2012. V. 54. № 1–2. P. 21.
7. *Shevchenko N.N., Shabsels B.M., Menshikova A.Y., Pankova G.A.* // *Nanotechnol. In Russ.* 2012. V. 7. P. 188.
8. *Shevchenko N., Pankova G., Shabsel's B., Baigildin V., Koshkin A., Ukleev T., Sel'kin A.* // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2019. V. 40. № 6. P. 802.
9. *Shevchenko N., Pankova G., Laishveikina S., Jakobson O., Koshkin A., Shabsels B.* // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 562. P. 310.
10. *Ukleev T.A., Shevchenko N.N., Iurasova D.I., Sel'kin A.V.* // *Phys. Solid State.* 2018. V. 60. № 5. P. 916.
11. *Mukhopadhyay R., Al-Hanbali O., Pillai S., Hemmersam A.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 44. P. 13390.
12. *Tarhan I.I., Watson G.H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. № 2. P. 315.
13. *Braun P.V., Rinne S.A., Garcia-Santamaria F.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 20. P. 2665.
14. *Joannopoulos J.D., Villeneuve P.R., Fan S.* // *Solid State Commun.* 1997. V. 102. P. 165.
15. *Chernow V.F., Ng R.C., Peng S., Atwater H.A., Greer J.R.* // *Nano Lett.* 2021. V. 21. № 21. P. 9102.
16. *Lu Y., Yin Y., Li Z.-Y., Xia Y.* // *Nano Lett.* 2002. V. 2. № 7. P. 785.
17. *Jeong U., Kim J.-U., Xia Y., Li Z.-Y.* // *Nano Lett.* 2005. V. 5. № 5. P. 937.
18. *Luo W., Cui Q., Fang K., Chen K., Ma H., Guan J.* // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 2. P. 803.
19. *Zhang K., Jiang M., Chen D.* // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. № 3. P. 445.
20. *Bazin G., Zhu X.X.* // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. № 2. P. 406.
21. *Mijangos C., Hernández R., Martín J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 54–55. P. 148.
22. *Gopalan A.-I., Komathi S., Muthuchamy N., Lee K.P., Whitcombe M.J., Lakshmi D.* // *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 88. P. 1.
23. *Zhang X., Xu Y., Zhang X., Wu H., Shen J., Chen R., Guo S.* // *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 89. P. 76.
24. *Li Z., Olah A., Baer E.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 102. 101210.
25. *Su Z., Zhang R., Yan X., Guo Q., Huang J., Shan W., Cheng, S.Z.D.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 103. 101230.
26. *Zhang Q., Zhang Y., Wan Y., Carvalho W., Hu L., Serpe M.J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2021. V. 116. 101386.
27. *Goulis P., Kartsonakis I.A., Charitidis C.A.* // *Fibers.* 2020. V. 8. № 11. P. 71.
28. *Kumar K.S., Kumar V.B., Paik P.* // *J. Nanopart.* 2013. V. 2013. 672059.

29. *Ramli R.A., Laftah W.A., Hashim S.* // RSC Adv. 2013. № 36. P. 15543.
30. *Ma J., Liu Y., Bao Y., Liu J., Zhang J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 197–198. P. 118.
31. *Chen S., Zhang J., Song S., Feng R., Ju Y., Xiong C., Dong L.* // Langmuir. 2016. V. 32. № 2. P. 611.
32. *Niu D., Jiang Y., He J., Jia X., Qin L., Hao J., Li Y.* // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. № 12. P. 5707.
33. *Hu Y., Zhang C., Chen Y., Liu X., Lv M., Hu L.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. № 19. P. 2091.
34. *Chen Z., Zhang Y., Duan L., Wang Z., Li Y., He P.* // J. Adhes. Sci. Technol. 2015. V. 29. № 19. P. 2117.
35. *Viel B., Ruhl T., Hellmann G.P.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 23. P. 5673.
36. *Shang S., Zhu P., Wang H., Li Y., Yang S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2020. V. 12. № 45. P. 50844.
37. *Zou H., Wu S., Shen J.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 18. P. 10453.
38. *Brandl F., Thünemann A.F., Beuermann S.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. P. 5359.
39. *Peled A., Kotlyar V., Lellouche J.P.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 268.
40. *Smulders Wilfred, Monteiro Michael J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 12. P. 4474.
41. *Li W.S.J., Ladmiral V., Takeshima H., Satoh K., Kamigaito M., Semsarilar M., Caillol S.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 23. P. 3116.
42. *Shevchenko N., Pankova G., Iakobson O., Abiev R., Svetlov S., Ilin N.* // J Microencapsulation. 2020. V. 37. P. 457.
43. *Nunes J.K., Tsai S.S., Wan J., Stone H.A.* // J. Phys. D. 2013. V. 46. P. 114002.
44. *Wang J.T., Wang J., Han J.J.* // Small. 2011. V. 7. P. 1728.
45. *Wang J., Li Y., Wang X., Wang J., Tian H., Zhao P., Wang C.* // Micromachines. 2017. V. 8. P. 22.
46. *Maeda K., Onoe H., Takinoue M., Takeuchi S.* // Adv. Mater. 2012. V. 10. P. 1340.
47. *Pursiainen O.L., Baumberg J.J., Winkler H., Viel B., Spahn P., Ruhl T.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 8. P. 1484.
48. *Goh Ester C.C., Stöver Harald D.H.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 27. P. 9983.
49. *Kredel J., Gallei M.* // Polymers. 2019. V. 11. № 12. P. 2114.
50. *Gallei M.* // Macromol. Rapid Commun. 2017. V. 39. № 4.
51. *Waraporn W., Young-Gon K., Pramuan T.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 2119.
52. *Wing S.J.L., Ladmiral V., Takeshima H., Satoh K.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. P. 3116.
53. *Bo Liu, Shiqiang Huang, Zushun Xu, Feng Gao* // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 4996.
54. *Yinwen Li, Xiwen Zheng, Kun Wu, Mangeng Lu* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 2571.
55. *Jifu Mao, Ze Zhang* // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. P. 5429.
56. *Avrutsky I., Li B., Zhao Y.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2000. V. 17. № 6. P. 904.
57. *Ordering and phase transitions in charged colloids* / Ed. by *A.K. Arora, B.V.R. Tata*. New York: Wiley-VCH, 1996.
58. *Biswas R., Sigalas M.M., Subramania G., Soukoulis C.M., Ho K.M.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 7. P. 4549.
59. *Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 10. P. 562.
60. *Ise N., Okubo T., Ito K.* // Langmuir. 1985. V. 1. № 1. P. 176.
61. *Colloids and Colloid Assemblies* / Ed. by *F. Caruso*. Weinheim: Wiley, 2004.
62. *Dinsmore A.D., Crocker J.C., Yodh A.G.* // Curr. Opin Colloid Interface Sci. 1998. V. 3. № 1. P. 5.
63. *Okubo T.* // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 281.
64. *Cardoso A.H., Leite C.A.P., Zaniquelli M.E.D., Galembeck F.* // Colloids Surf. A. 1998. V. 144. № 1–3. P. 207.
65. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
66. *Terada Y., Tokuyama M.* // Physica A. 2004. V. 334. № 3. P. 327.
67. *Texter J.* // Comptes Rendus Chimie. 2003. V. 6. № 11–12. P. 1425.
68. *Chen Y., Gautrot J.E., Zhu X.X.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 3. P. 1047.
69. *Nguyen B.T., Gautrot J.E., Ji C., Brunner P.-L., Nguyen M.T., Zhu X.X.* // Langmuir. 2006. V. 22. № 10. P. 4799.
70. *Chen Y., Gautrot J.E., Li Z., Zhu X.X.* // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 571.
71. *Colonne M., Chen Y., Wu K., Freiberg S., Giasson S., Zhu X.X.* // Bioconjugate Chem. 2007. V. 18. № 3. P. 999.
72. *Kruger C., Jonas U.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 252. № 2. P. 331.
73. *Kalinina O., Kumacheva E.A.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4122.
74. *Gorelikov I., Kumacheva E.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 4122.
75. *Ruhl T., Spahn P., Hellmann G.P.* // Polymer. 2003. V. 44. № 25. P. 7625.
76. *Ruhl T., Spahn P., Winkler H., Hellmann G.P.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 10. P. 1385.
77. *Vowinkel S., Boehm A., Schäfer T., Gutmann T., Ionescu E., Gallei M.* // Mater. Des. 2018. V. 160. P. 926.
78. *Boehm A.K., Ionescu E., Koch M., Gallei M.* // Molecules. 2019. V. 24. № 19. P. 3553.
79. *Schlender A.M.-B., Gallei M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 47. P. 44764.
80. *Vowinkel S., Schäfer C.G., Cherkashinin G., Fasel C., Roth F., Liu N., Dietz C., Ionescu E., Gallei M.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 18. P. 3976.
81. *Li G.L., Möhwald H., Shchukin D.G.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 8. P. 3628.
82. *Li G.L., Liu G., Kang E.T., Neoh K.G., Yang X.L.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 16. P. 9050.
83. *Zhang Y., Wang J., Huang Y., Song Y., Jiang L.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 37. P. 14113.

84. Zhao Q., Finlayson C.E., Snoswell D.R.E., Haines A., Schäfer C., Spahn P., Hellmann G.P., Petukhov A.V. // Nature Communications. 2016. V. 7. P. 11661.
85. Zhao Q., Finlayson C.E., Schaefer C.G., Spahn P., Gallei M., Herrmann L., Petukhov A.V., Baumberg J.J. // Adv. Opt. Mater. 2016. V. 4. № 10. P. 1494.
86. Li J., Han Y. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 1885.
87. Goldenberg L.M., Wagner J., Stumpe J., Paulke B.R., Gornitz E. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3319.
88. Stein A. // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 44–45. P. 227.
89. Wang X., Yang Y., Yang Z. // Chin. Sci. Bull. 2010. V. 55. № 30. P. 3441.
90. Liu C., Yao C., Zhu Y., Ren J., Ge L. // Sensors Actuators B. 2015. V. 220. P. 227.
91. Schäfer C.G., Smolin D.A., Hellmann G.P., Gallei M. // Langmuir. 2013. V. 29. № 36. P. 11275.
92. Schäfer C.G., Viel B., Hellmann G.P., Rehahn M., Gallei M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. P. 5. № 21. P. 10623.
93. Schäfer C.G., Gallei M., Zahn J.T., Engelhardt J., Hellmann G.P., Rehahn M. // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 11. P. 2309.
94. Schäfer C.G., Winter T., Heidt S., Dietz C., Ding T., Baumberg J.J., Gallei M. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 10. P. 2204.

УДК 541.64:539.199:536.5

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ, ВНЕДРЕННОЙ В ЩЕТКУ ИЗ ПРИВИТЫХ ДЕНДРОНОВ ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ

© 2022 г. А. А. Полоцкий^{а,*}, Т. М. Бирштейн^а^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: alexey.polotsky@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методом самосогласованного поля Схойтенса–Флира теоретически исследовано поведение оди-ночной линейной цепи, внедренной в плоскую полимерную щетку из привитых дендронов второй генерации. Показано, что линейная макромолекула может претерпевать конформационный пере-ход из состояния “клубка”, находящегося внутри щетки, в состояние “цветка”, состоящего из силь-но растянутого стебля, погруженного в щетку, и головки, расположенной над щеткой. Этот переход имеет черты фазового перехода первого рода. Он осуществляется при увеличении длины линейной макромолекулы, увеличении плотности прививки, а также при улучшении качества растворителя, в котором находится щетка. Увеличение длины линейной цепи понижает высоту энергетического барьера, разделяющего состояния “клубка” и “цветка”, но сам переход происходит в растворителе худшего качества. В режиме плохого растворителя обнаружено новое состояние линейной цепи – “цветок в щетке”, когда и стебель, и головка цветка находятся внутри щетки.

DOI: 10.31857/S230811472270011X

ВВЕДЕНИЕ

Монослои полимерных цепей, густо привитых к непроницаемой твердой поверхности, или полимерные щетки, служат объектами пристально-го внимания со стороны теоретиков и экспери-ментаторов уже более 40 лет [1–5], начиная с пи-онерских работ S. Alexander [6] и P.-G. de Gennes [7]. Полимерные щетки находят применение в различных приложениях: для стабилизации кол-лоидных дисперсий [8–10], улучшения барьер-ных свойств поверхностей, их биосовместимости и предотвращения биозаращения [11–14], улучшения смешиваемости полимера-связующего и нанонаполнителя в нанокомпозитах [15–20], контролируемого высвобождения лекарств [21, 22], улучшения трибологических свойств поверх-ностей (в том числе для создания искусственных суставов и хрящей) [23–25]. Вместе с тем поли-мерные щетки являются частью более сложных биологических систем, таких как гликокаликс, нейтрофиланты, мицеллы каппа-казеина и дру-гих [26–28].

В последние годы интерес к полимерным щет-кам вызван тем, что они выступают основой для создания “умных” (или стимул-чувствительных) поверхностей, свойства которых можно варьиро-

вать изменением внешних условий, вызывая кон-формационные перестройки макромолекул и их внутри- и межмолекулярную самоорганизацию. В роли таких воздействий может выступать изме-нение температуры, кислотности среды и каче-ства растворителя, электрические и магнитные поля и т.д. Классическим примером “умных”, или стимул-чувствительных, щеток считаются полиэлектролитные щетки, состояние которых можно контролировать изменением ионной силы раствора или рН.

Более сложные сценарии наблюдаются в сме-шанных щетках, когда к поверхности прививают-ся макромолекулы различной химической приро-ды. В этом случае образующие щетку полимеры могут быть частично или полностью несовмести-мыми, или отличаться по степени сродства к рас-творителю или же к поверхности прививки. Так, смешанные щетки из гидрофобных и гидрофиль-ных цепей способны менять гидрофобность/гид-рофильность поверхности в зависимости от того, в каком растворителе располагается щетка [29–32].

Другим свойством, которое можно использо-вать для управления структурой щетки, является сродство полимера к поверхности, т.е. способ-ность полимерных цепей щетки адсорбироваться

на поверхности прививки. В работах [33, 34] рассматривался случай щетки из цепей с адсорбирующей группой на конце. Увеличение энергии притяжения концевых групп приводит к тому, что часть этих групп оказывается на поверхности, а цепи формируют петли, поэтому щетка превращается фактически в аналог бидисперсной щетки из коротких и длинных цепей, различающихся по длине в 2 раза. В недавней работе [35] исследовалась смешанная полимерная щетка, состоящая из двух типов привитых цепей одинаковой контурной длины, способных адсорбироваться на поверхности прививки и различающихся жесткостью. В отсутствие притяжения к поверхности или при очень слабом притяжении концы более жестких цепей располагаются над гибкими цепями. Однако благодаря тому, что критическая энергия адсорбции для жестких цепей меньше, чем для гибких, постепенное увеличение силы притяжения звеньев к поверхности приводит к преимущественной адсорбции жестких цепей, так что на периферии щетки остаются концы более гибких цепей. Происходит таким образом “переключение” гибких и жестких цепей в смешанной щетке.

Отдельный интерес вызывает предельный случай бинарной смешанной щетки, когда содержание одного из компонентов очень мало по сравнению с другим, и поэтому его можно назвать “минорным” компонентом. Впервые поведение “минорной” цепи, внедренной в щетку и способной адсорбироваться на поверхности прививки, было исследовано в работе А.М. Скворцова с соавторами [36]. Основной компонент щетки — цепи, составляющие щетку, — были инертными к поверхности прививки. Было показано, что если длина “минорной” цепи превышает длину основных цепей, то с увеличением энергии притяжения к поверхности такая цепь может претерпевать резкий конформационный переход из состояния “цветка” с сильно растянутым стеблем, находящимся внутри щетки, и “головой”, располагающейся над щеткой, в адсорбированное состояние (в литературе его также называют “блином” — *rapcake*). Таким образом, адсорбционно-активная цепочка, внедренная в щетку из инертных цепей, может функционировать в качестве молекулярного переключателя. В последующих работах [37, 38] данный переход был исследован более подробно с привлечением взаимодополняющих подходов — методов аналитической теории, численного метода самосогласованного поля и компьютерного моделирования методом Монте-Карло. В работе [39] изучался переключатель на “матрице” из полидисперсной щетки. Наконец, в совсем недавней работе [40] была предложена идея, позволяющая понизить потенциальный барьер и оптимизировать работу переключателя, взяв вместо гомополимера диблок-

сополимер с “внешним” нейтральным к поверхности блоком.

Во всех рассмотренных выше примерах компоненты смешанных щеток отличались друг от друга по химической структуре, а с точки зрения архитектуры они все представляли собой линейные макромолекулы. Оказалось, что другой способ получения управляемой смешанной щетки состоит в смешении полимеров разной топологии (архитектуры), но при этом аналогичных химически и имеющих одинаковое сродство к поверхности. В работе [41] были рассмотрены смешанные щетки из привитых за луч звезд и линейных цепей. Было установлено, что конформации звезд и линейных цепей в щетке определяются соотношением их полных молекулярных масс и длины “максимального пути”, соединяющего точку прививки со свободным концом. В частности, когда линейные цепи имеют больший “максимальный путь”, но меньшую ММ, чем звезды, конформации звезд и линейных цепей существенно зависят от состава щетки. Если количество линейных цепей невелико, они являются проходными и располагают свои концы на периферии щетки, а при большом содержании линейных цепей — располагаются вблизи поверхности прививки. Переход между двумя режимами характеризуется бимодальным распределением линейных цепей и большими флуктуациями положения их свободных концов. Также переключение линейных цепей и звезд в смешанной щетке может быть вызвано изменением качества растворителя, в котором находится щетка. Впоследствии эти выводы были подтверждены в работе [42], посвященной моделированию аналогичной системы методом молекулярной динамики.

Более подробно был исследован предельный случай смешанной щетки из звезд и линейных цепей — случай “минорной” линейной цепи, внедренной в щетку из привитых звезд [43]. Было показано, что цепочка в щетке может претерпевать переход из состояния привитого “клубка”, расположенного внутри щетки, в состояние “цветка”. Переход “клубок—цветок” может быть вызван изменением внутренних параметров системы (длина цепи или плотность прививки щетки) или внешних условий (качество растворителя). При редкой прививке переход “клубок—цветок” происходит непрерывно в виде фазового перехода второго рода, тогда как при средней и высокой плотности прививки переход имеет черты фазового перехода первого рода. Следовательно, цепочка в щетке может быть использована как молекулярный переключатель, чувствительный к изменению температуры, влияющей на качество растворителя.

Щетки из привитых, регулярно разветвленных дендронов сами по себе выступают интересными

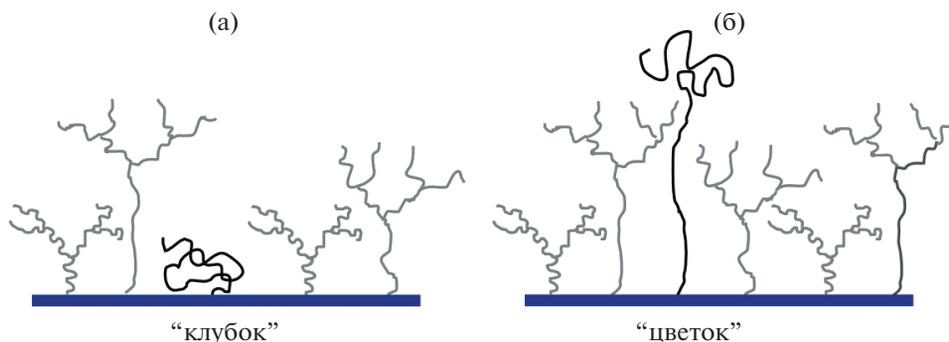


Рис. 1. Изображение “минорной” линейной полимерной цепи, внедренной в плоскую щетку из дендронов второй генерации: а – короткая цепь в конформации “клубка”, б – длинная цепь в конформации “цветка”.

объектами, имеющими сложную иерархически организованную внутреннюю слоистую структуру: дендроны в щетке разделяются на несколько групп (популяций), различающихся по степени растяжения [44–50]. Одновременно в щетке присутствуют дендроны, все спейсеры которых растянуты слабо, дендроны, у которых сильно (предельно) растянут корневым спейсер, или спейсер первого слоя, дендроны, у которых сильно растянуты спейсеры первого и второго слоев, дендроны, у которых сильно растянуты спейсеры первого, второго и третьего слоев и т.д. Максимальное число популяций дендронов $n_{pop,max}$ и количество субслоев связано с числом поколений в дендроне g и превышает его на единицу: $n_{pop,max} = g + 1$.

Поначалу казалось, что слоистая структура – это всего лишь необычная внутренняя особенность, слабо отражающаяся на макроскопических свойствах щеток, которые во многом были похожи на привычные щетки из линейных привитых макромолекул. Например, слоистая структура никак не отражается на форме профиля плотности полимера в щетке. Изучение поведения внедренной “минорной” линейной цепи в щетке из звезд – дендронов первой генерации – показало, что именно в слоистой щетке внедренная линейная цепь может претерпевать резкий конформационный переход “клубок–цветок” при увеличении плотности прививки или увеличении длины цепи.

Несмотря на важность полученных результатов [43], несколько интересных вопросов оставались неисследованными. В частности, известно, что щетка из привитых дендронов имеет сложную слоистую (многопопуляционную) структуру: повлияет ли увеличение числа слоев на характер перехода “клубок–цветок” или картина останется такой же, как и для дендронов первой генерации? Другой, несомненно, интересный вывод [43] касался возможности индуцировать конформационный переход изменением качества растворителя. Однако в работе [43] была лишь продемон-

стрирована такая возможность, хотя важные для практических приложений особенности такого перехода – острота перехода, амплитуда перехода, зависимость положения точки перехода от длины цепи и плотности прививки – исследованы не были. Поэтому в настоящей работе изучено поведение линейной цепи, внедренной в щетку из дендронов следующей, второй генерации ($g = 2$). Также подробно рассмотрен случай атермического растворителя и на основании полученных результатов исследовано поведение внедренной “минорной” линейной цепи при ухудшении качества растворителя.

МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовали полимерную щетку, образованную дендритно-разветвленными макромолекулами, привитыми к поверхности посредством своей фокальной группы с плотностью (число дендронов на единицу поверхности) σ , и погруженную в растворитель (рис. 1). Дендроны состоят из химически идентичных спейсеров одинаковой длины $n = 100$, характеризуются числом поколений g и функциональностью точки ветвления q (отношение числа спейсеров, исходящих из точки ветвления, к числу входящих). В данной работе рассматривали щетки из дендронов второй ($g = 2$) генерации с функциональностью точки ветвления $q \geq 2$. Полное число мономерных звеньев в дендроне составляет $N = n(q^{g+1} - 1)/(q - 1)$. Другая важная характеристика дендронных щеток – длина максимального пути, соединяющего точку прививки дендрона к поверхности с любым из его свободных концов. Для дендрона g -й генерации со спейсерами одинаковой длины число мономерных звеньев в максимальном пути равняется $N = (g + 1)n$.

В щетку из дендронов внедряли одиночную линейную макромолекулу, состоящую из M мономерных звеньев. Химическая структура мономерного звена линейной и дендритных макромо-

лекул идентична. Систему погружали в растворитель, качество которого характеризует параметр Флори χ . Качество растворителя изменялось от хорошего (атермического) $\chi = 0$ до умеренно плохого $\chi = 1.5$.

Большая часть результатов представлена для атермического растворителя. В первую очередь нас будет интересовать, какую конформацию примет внедренная в дендронную щетку линейная цепь.

Метод самосогласованного поля

Систему изучали с помощью метода самосогласованного поля Схойтенса–Флира [51]. Этот подход очень активно используется для моделирования неоднородных полимерных слоев уже более 30 лет. Так, в методе самосогласованного поля различные взаимодействия между частицами в системе заменяются средними эффективными взаимодействиями, что позволяет в случае моносферной полимерной щетки свести многоцепочечную задачу к одноцепочечной, решать которую гораздо проще. Преимущество данного метода заключается в его вычислительной эффективности с высокой скоростью сходимости в сочетании с воспроизводимостью результатов.

Метод самосогласованного поля основан на приближении среднего поля и дискретном представлении пространства с помощью решетки. Предполагается, что пространство состоит из ячеек решетки размера a и объема a^3 . В дальнейшем размер ячейки решетки принимается за единицу длины: $a = 1$. Ячейки решетки организованы в слои, которые расположены параллельно поверхности прививки и имеют номера $z = 0, \dots, z_{max}$. Слой $z = 0$ соответствует поверхности прививки, а в слое $z = 1$ закреплены первые сегменты всех привитых цепей. Прививка цепей должна быть достаточно плотной, чтобы цепи сильно перекрывались и образовывали относительно однородную щетку. В этих условиях объемная доля полимера ϕ и обменный химический потенциал u остаются постоянными в пределах одного и того же слоя и изменяются только в направлении z (поэтому систему или решетку можно назвать одноградиентной). Привитые цепи моделируются как случайные блуждания на простой кубической решетке в эффективном внешнем поле $U(z)$, индуцированном меж- и внутримолекулярными взаимодействиями. Внешнее поле $U(z)$ связано с распределением плотности полимера $\phi(z)$ в системе:

$$\frac{U(z)}{k_B T} = \log[1 - \phi(z)] - 2\chi\langle\phi(z)\rangle \quad (1)$$

Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают локальное усреднение по ближайшим соседям:

$\langle\phi(z)\rangle = \lambda\phi(z-1) + 4\lambda\phi(z) + \lambda\phi(z+1)$, где $\lambda = 1/6$ – вероятность шага на простой кубической решетке в одном из шести возможных направлений. Два соседних звена цепи занимают соседние узлы решетки; корреляции более дальнего порядка игнорируются. Следовательно, перекрытие двух сегментов на узле решетки, в принципе, разрешено, но эффективно предотвращается с помощью условия несжимаемости:

$$\phi(z) + \phi_s(z) = 1, \quad (2)$$

которое должно соблюдаться в каждом слое решетки, $\phi_s(z)$ – объемная доля растворителя в слое z . В рамках метода самосогласованного поля макроскопические свойства полимерной щетки, такие как толщина щетки или профиль объемной доли полимера, могут быть рассчитаны непосредственно на основе минимизации свободной энергии.

Для изучения поведения одиночной цепи наиболее рациональным представляется проведение вычислений в два этапа. На первом этапе решается задача для дендронной щетки без внедренной цепи – рассчитываются профили плотности и соответствующий самосогласованный потенциал. Эти вычисления проводили с использованием программы SFBox, разработанной в Университете г. Вагенинген (Нидерланды). На втором этапе решается задача о поведении одиночной цепи заданной длины в полученном самосогласованном потенциале $U(z)$, поскольку предполагается, что внедренная “минорная” линейная цепь не оказывает влияния на щетку в целом, т.е. не возмущает самосогласованный потенциал $U(z)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура дендронных щеток

Рассмотрим структуру дендронных щеток в условиях атермического растворителя ($\chi = 0$). На рис. 2 представлены профили плотности полимера в щетке из дендронов второй генерации (рис. 2а) и соответствующий ему самосогласованный потенциал $U(z)/k_B T = \log[1 - \phi(z)]$ (рис. 2б). Плотность прививки на этих зависимостях варьируется в широком диапазоне, вплоть до близкой к максимальной, которая равна отношению числа мономерных звеньев в длинном пути и в дендронной макромолекуле в целом $\sigma_{max} = N/N$ [52]. Видно, что профили плотности не содержат в себе никаких фундаментальных особенностей: плотность полимера непрерывно спадает с увеличением расстояния от плотности прививки, т.е. чем гуще привиты дендроны, тем плотнее и толще становится щетка.

Если перестроить потенциалы в виде $U_{max} - U(z)$, где U_{max} – максимальное значение потенциала, то окажется, что все кривые ложатся на единую уни-

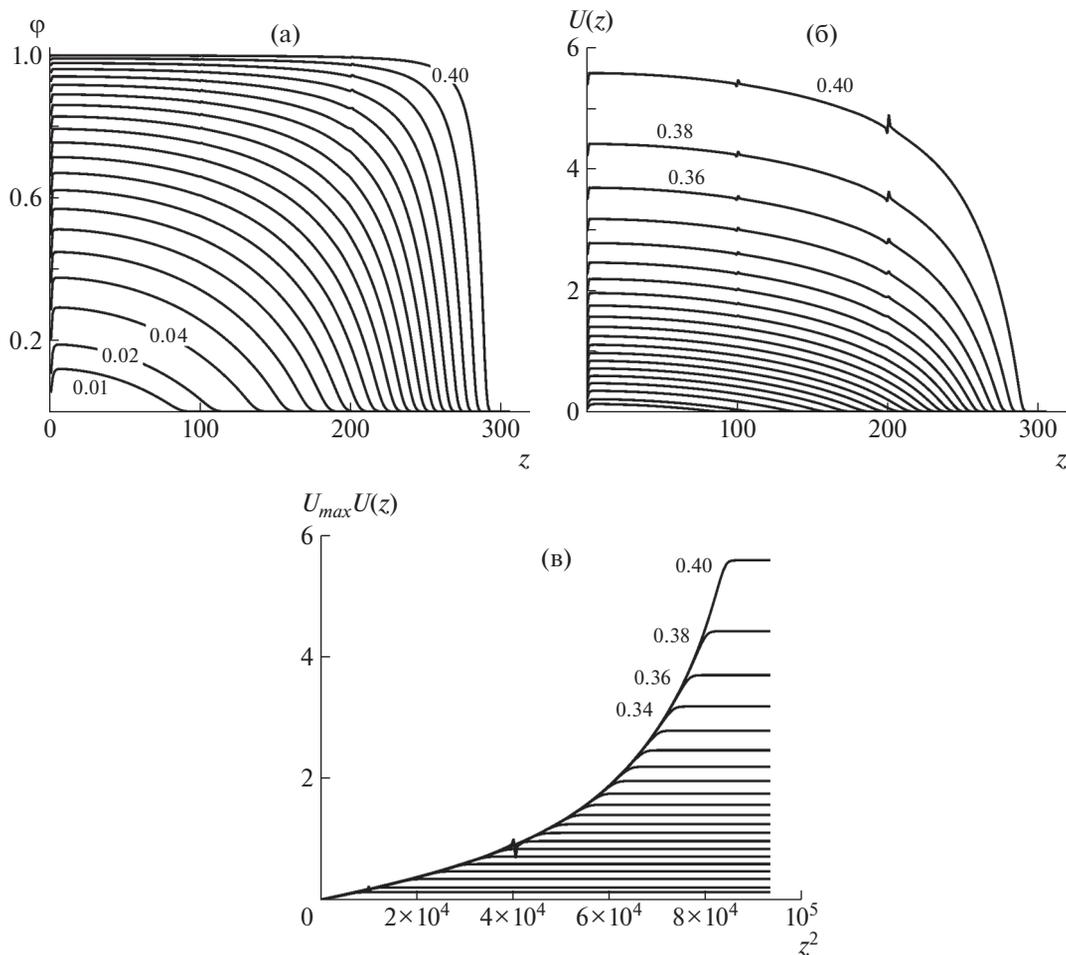


Рис. 2. Профили объемной доли полимера $\varphi(z)$ (а), самосогласованный потенциал $U(z) = -\ln[1 - \varphi(z)]$ (б) и преобразованный самосогласованный потенциал (в) в щетке, сформированной дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, привитыми с плотностью $\sigma = 0.01, 0.02, 0.04, \dots, 0.40$ (значения указаны на рисунке).

версальную зависимость (рис. 2в). При $z = H$ зависимость потенциала отклоняется от универсальной зависимости. Если строить потенциал как функцию от квадрата расстояния от плотности прививки, то в диапазоне $0 < z < n$ потенциал $U \sim z^2$. Этот результат находится в полном согласии с аналитической теорией самосогласованного поля дендронных щеток, построенной в приближении сильного растяжения цепей. При низкой плотности прививки самосогласованный потенциал дендронной щетки, является квадратичным, как и в случае обычной щетки из привитых линейных цепей:

$$V(z) = \frac{3}{2} \kappa^2 (H^2 - z^2) \quad (3)$$

Разница между щетками из дендронов и линейных цепей заключена в зависимости топологического коэффициента κ от параметров макромолекул, образующих щетку. В случае щетки из линейных цепей κ_{lin} представляет собой функцию

единственного параметра – степени полимеризации N_{lin} :

$$\kappa_{lin} = \frac{\pi}{2N_{lin}} \quad (4)$$

Для щетки из дендронов κ_{den} – функция всех параметров, описывающих структуру дендрона: $\kappa_{den} = \kappa_{den}(n, g, q)$. В рассматриваемом в настоящей работе случае дендронов второй генерации $g = 2$ [53]:

$$\begin{aligned} \kappa_{den} &= n^{-1} \arctan[q(q+2)]^{-1/2} = \\ &= N_{den}^{-1} (1+q+q^2) \arctan[q(q+2)]^{-1/2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $N_{den} = n(1+q+q^2)$ – степень полимеризации дендрона как целого. Параболический потенциал (3) определяет профиль плотности полимера в щетке $\varphi(z)$ и ее толщину H :

$$\varphi(z) = 1 - \exp[-U(z)] \sim U(z) \quad (6)$$

Таблица 1. Значения длины линейной цепи в эквивалентной щетке ($N_{lin.eq}/n$), топологического отношения η и их скейлинговых оценок ($(\mathcal{N}_{den}N_{den})^{1/2}/n$ и $(N_{den}/\mathcal{N}_{den})^{1/2}$ соответственно) для щеток из дендронов второй генерации с функциональностью ветвления q и полным числом спейсеров (N_{den}/n)

q	N_{den}/n	$N_{lin.eq}/n$	$(\mathcal{N}_{den}N_{den})^{1/2}/n$	η	$(N_{den}/\mathcal{N}_{den})^{1/2}$
2	7	4.62	4.58	1.51	1.53
3	13	6.22	6.24	2.09	2.08
4	21	7.81	7.93	2.69	2.65

$$H = \left(\frac{\sigma N}{\kappa^2} \right)^{1/3} \quad (7)$$

При $\kappa_{den} = \kappa_{lin}$ профили плотности дендронной и обычной щетки из линейных цепей полностью совпадают, и такие щетки могут рассматриваться как эквивалентные. Как видно из уравнений (4)–(7), щетка из дендронов второй генерации эквивалентна обычной щетке из линейных макромолекул с параметрами

$$\begin{aligned} N_{lin.eq} &= N_{den}/\eta \\ \sigma_{lin.eq} &= \sigma_{den}\eta \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $\eta = \kappa_{den}/\kappa_{lin} \geq 1$ – так называемое топологическое отношение, или степень разветвленности дендрона при сохранении полной молекулярной массы $N_{den} = N_{lin}$:

$$\eta = \frac{2}{\pi} (1 + q + q^2) \arctan [q(q+2)]^{-1/2} \quad (9)$$

В табл. 1 представлены теоретические значения $N_{lin.eq}$ и η для щеток из дендронов второй генерации с $q = 2, 3$ и 4 , рассмотренных в настоящей работе, а также показаны простые оценки значений $N_{lin.eq}$ и η , полученные на основе скейлингового анализа упрощенной модели дендронной щетки [45]:

$$\begin{aligned} N_{lin.eq} &= (\mathcal{N}_{den}N_{den})^{1/2} \\ N_{lin.eq}/N_{den} &= (\mathcal{N}_{den}/N_{den})^{1/2}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\mathcal{N}_{den} = n(g+1)$ – число мономерных звеньев в максимальном пути в привитых дендронах. Из табл. 1 видно, что степень полимеризации линейных цепей в эквивалентной щетке оказывается много меньше степени полимеризации дендронов в дендронной щетке. Простая оценка дает значения, близкие к точным теоретическим.

Отметим, что дендронная щетка оказывается эквивалентной обычной щетке из линейных цепей при условии, что самосогласованный потенциал имеет форму (3) по всей толщине дендронной щетки. Из данных, представленных на рис. 2в, следует, что для сохранения параболической формы потенциала должно выполняться условие

$H < n$. Как будет показано ниже, в этих условиях дендронная щетка является однослойной. Когда же это условие нарушается, щетка приобретает двух- или трехслойную структуру.

Обращают на себя внимание небольшие “сингулярности” в окрестности $z = 100 = n$ и $z = 200 = 2n$, наблюдаемые на профилях плотности и потенциала при высокой плотности прививки. Это результат сильного растяжения спейсеров дендронов (рис. 3а, 3б) и соответствующего расположения точек первого и второго ветвлений, каждая из которых соединяет три спейсера на этом расстоянии z от плоскости прививки: чем выше плотность прививки, тем более выраженными оказываются эти “сингулярности”.

Распределения точек ветвления и концов на рис. 3 показывают, что с увеличением плотности прививки дендроны разделяются на популяции: сначала на две, затем на три. Дендроны первой популяции растянуты слабо, в дендронах второй популяции сильно растянут “корневой” спейсер, за который дендроны привиты к поверхности, или спейсер первого слоя, а в дендронах третьей популяции сильно растянуты спейсеры первого и второго слоя.

Долю дендронов в каждой из популяций можно оценить по площади под распределениями первой и второй точек ветвления. Площадь под пиком распределения первой точки ветвления в окрестности $z = n = 100$ дает суммарную долю дендронов во второй и третьей популяции ($\alpha_2 + \alpha_3$), а площадь под пиком распределения вторых точек ветвления в окрестности $z = 2n = 200$ дает долю дендронов в третьей популяции (α_3). Благодаря этому можно найти α_2 и α_3 , а также вычислить долю слабо растянутых дендронов ($\alpha_1 = 1 - \alpha_2 - \alpha_3$).

Зависимости доли дендронов в первой, второй и третьей популяциях представлены на рис. 4¹, они отвечают распределениям точек ветвления на рис. 3а и 3б. Видно, что при редкой прививке все дендроны растянуты слабо, и доля таких дендронов α_1 равна единице. Формирование второй популяции происходит скачкообразно – ее доля α_2

¹ Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

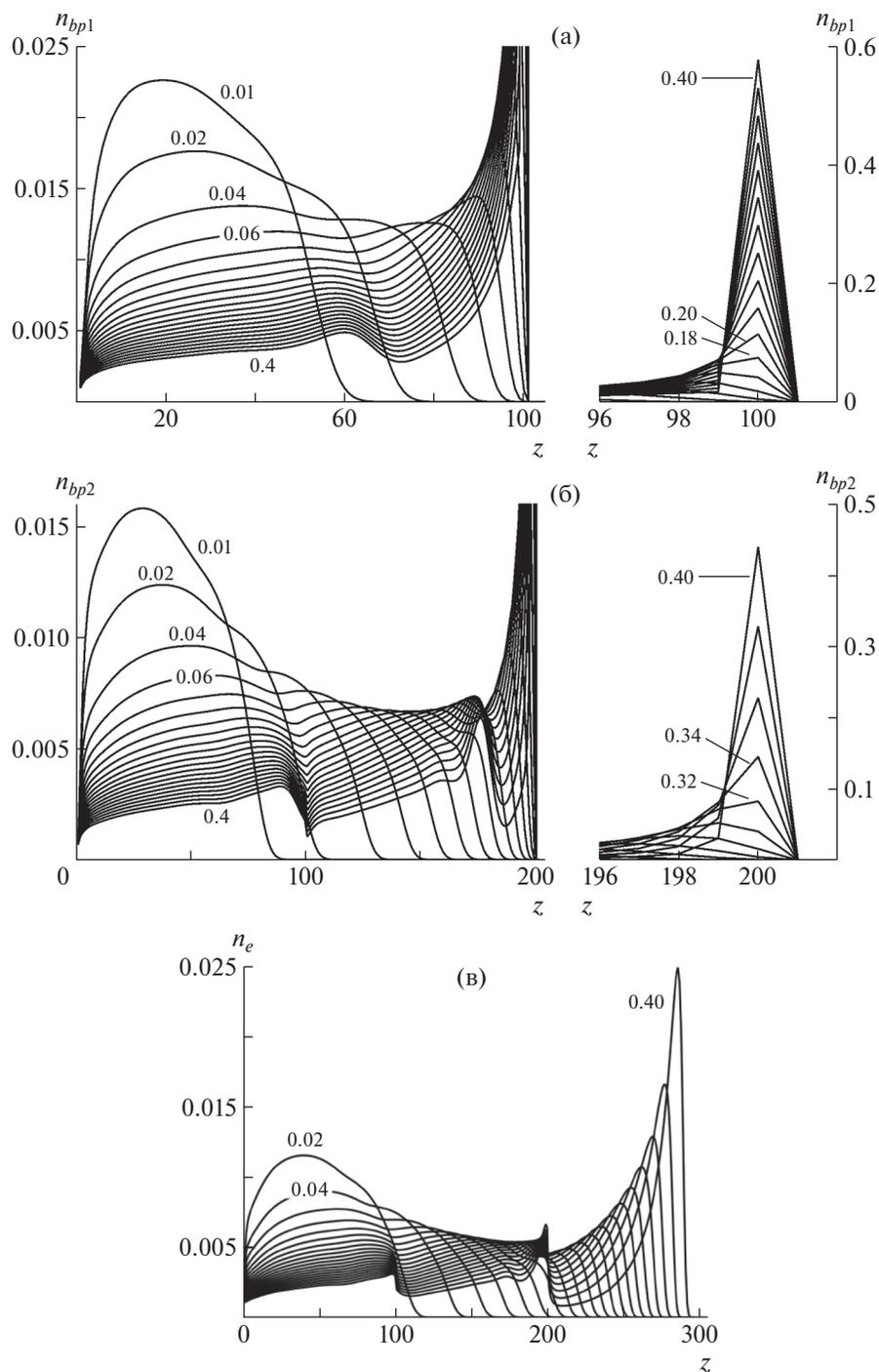


Рис. 3. Распределение точек первого (а), второго (б) ветвления и свободных концов (в) дендронов в решетке, образованной дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, привитыми с плотностью $\sigma = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, \dots, 0.4$ (значения указаны на рисунке).

в точке образования отлична от нуля. Доля слабо растянутых дендронов α_1 скачкообразно уменьшается в этой точке, а с дальнейшим ростом плотности прививки уменьшается непрерывно. Формирование третьей популяции α_3 также происходит скачком, причем для этого используются исключительно дендроны второй популяции, а

непрерывность уменьшения доли слабо растянутых дендронов α_1 в этой точке не нарушается. Формирование третьей популяции изменяет характер поведения доли дендронов во второй популяции: она начинает уменьшаться с ростом плотности прививки. Рост третьей, наиболее растянутой, популяции оказывается настолько силь-

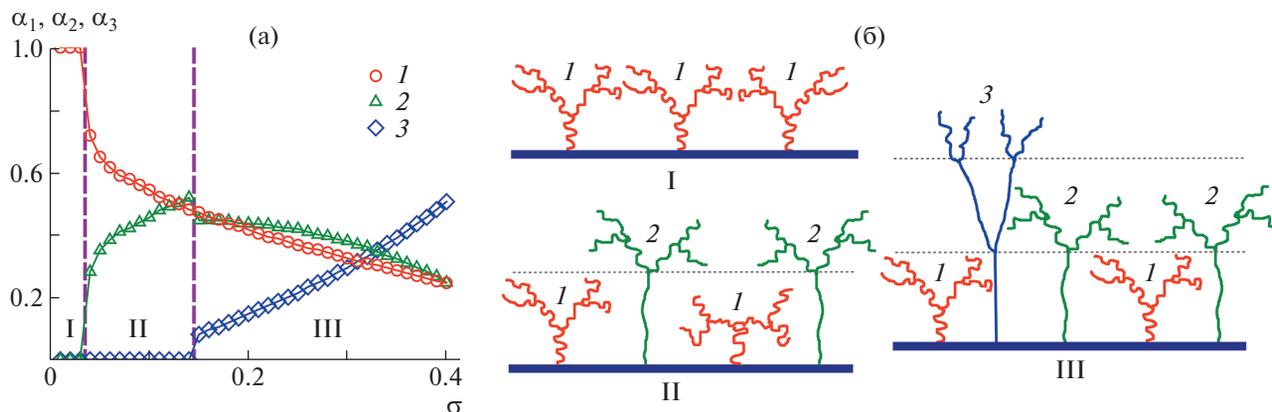


Рис. 4. а – Зависимости доли дендронов в первой (1), второй (2) и третьей (3) популяциях в щетке, образованной дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, от плотности прививки σ . б – Схематические изображения щеток с одной (I), двумя (II) и тремя (III) популяциями дендронов.

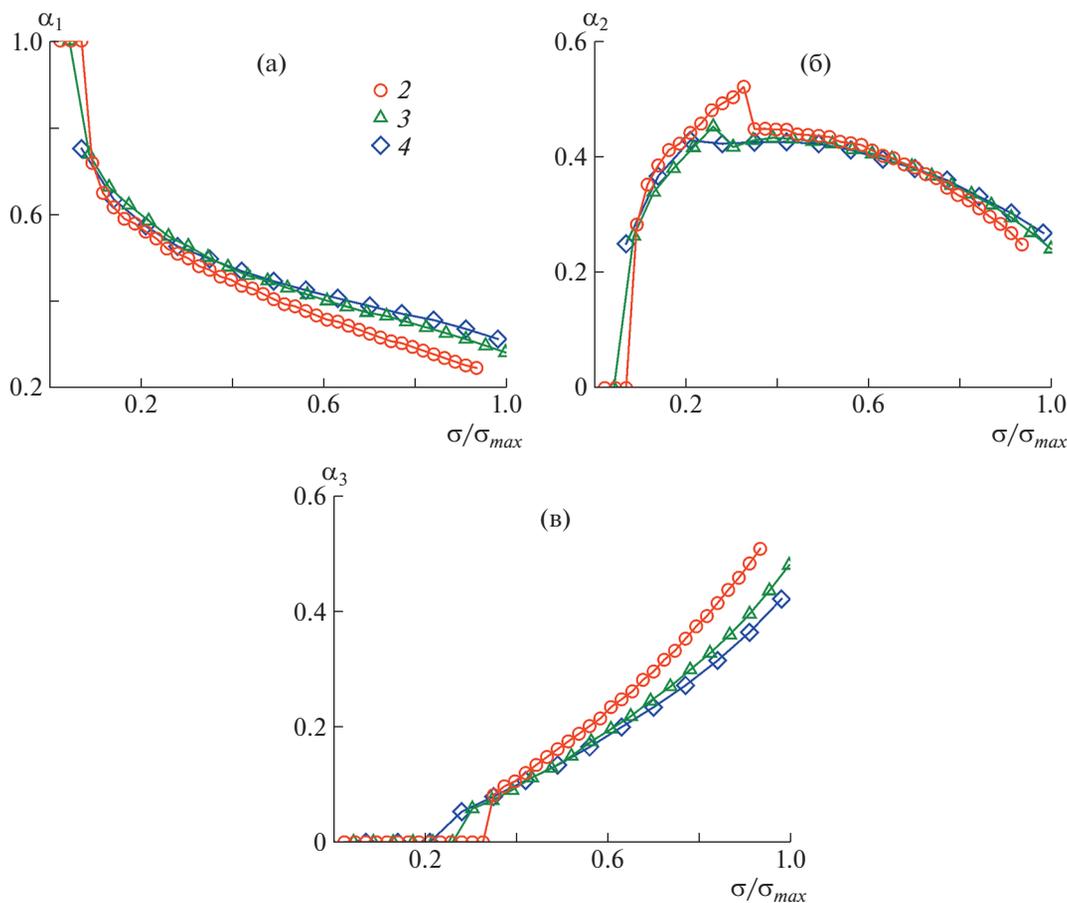


Рис. 5. Зависимости доли дендронов в популяциях: а – нерастянутые; б – с растянутым корневым спейсером; в – с растянутыми спейсерами первого и второго слоя в щетке, образованной дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2, 3$ и 4 , от плотности прививки σ / σ_{max} .

ным, что в эту популяцию переходят как частично растянутые, так и полностью нерастянутые дендроны.

Можно также сравнить формирование популяционной структуры в щетках из дендронов с

разной функциональностью ветвления q (рис. 5). Поскольку увеличение степени ветвления увеличивает полную молекулярную массу дендрона, а “длинный путь” при этом остается неизменным, чтобы сравнение было более корректным, следу-

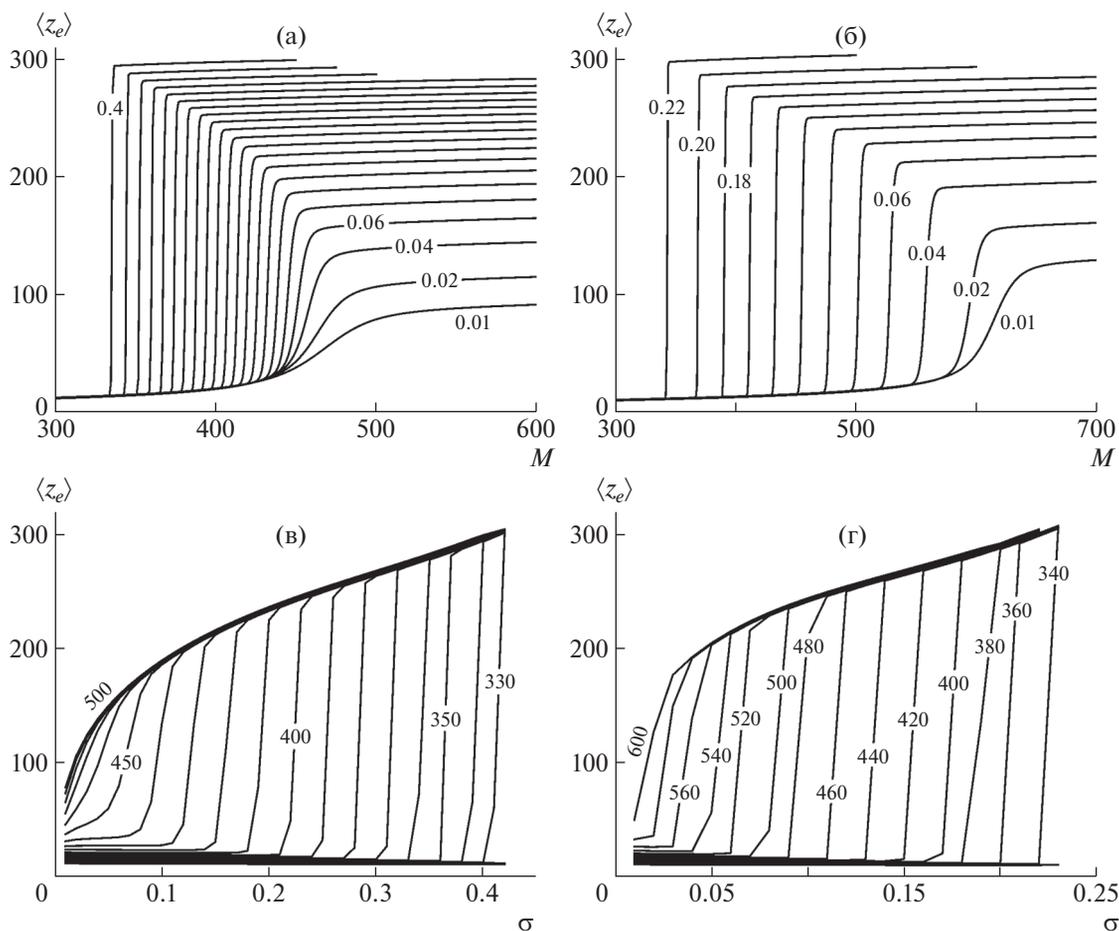


Рис. 6. Среднее положение свободного конца линейной цепи, внедренной в шетку, образованную дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$ (а, в) и 3 (б, г), как функции длины линейной цепи фиксированной плотности прививки дендронов (а, б) и как функции плотности прививки при фиксированной длине цепи (в, г). Плотность прививки $\sigma = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 \dots 0.40$ (а) и $0.01, 0.02, 0.04, 0.06 \dots 0.22$ (б); длина цепи $M = 330, 340, 350 \dots 500$ (в) и $340, 360, 380 \dots 600$ (г).

ет отложить зависимости $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ от плотности прививки, приведенной к максимально возможному ее значению. Поскольку $\sigma_{max} = N/N$, отношение $\sigma/\sigma_{max} = \sigma N/N \sim \sigma N$ представляет собой величину, пропорциональную полной массе полимера, привитого к единице поверхности прививки (полимерной “нагрузке” на поверхность прививки).

В целом, доли дендронов в популяциях слабо зависят от функциональности точек ветвления при одинаковой нагрузке. Особенно это характерно для дендронов второй, частично растянутой, популяции. В то время как доля слабо растянутых дендронов α_1 монотонно убывает, а доля сильно растянутых дендронов (у которых растянуты спейсеры первого и второго слоя) α_3 монотонно растет, доля дендронов во второй “промежуточной” популяции α_2 ведет себя немонотонно: рост до начала формирования третьей популяции и убывание “в пользу” третьей популяции.

Таким образом видно, что дендронная шетка обладает нетривиальной “слоистой” внутренней структурой, при этом ее профиль плотности фактически является непрерывным, а не слоистым. Причиной формирования слоистой структуры, как уже неоднократно указывалось в предыдущих работах [45–47, 54], являются плотная прививка дендронов и необходимость упаковать их в шетке, и конечная растяжимость их спейсеров.

Переход “клубок–цветок” в линейной цепи, внедренной в дендронную шетку

Теперь перейдем к ситуации, когда в дендронную шетку внедрена одиночная “минорная” линейная макромолекула. Как было показано для шетки из дендронов первой генерации [43], линейная цепочка в такой шетке может совершать переход между конформациями “клубка” и “цветка” при увеличении плотности прививки или длины цепи.

Прививка дендронов более высокой второй генерации не изменяет эту картину. На рис. 6 при-

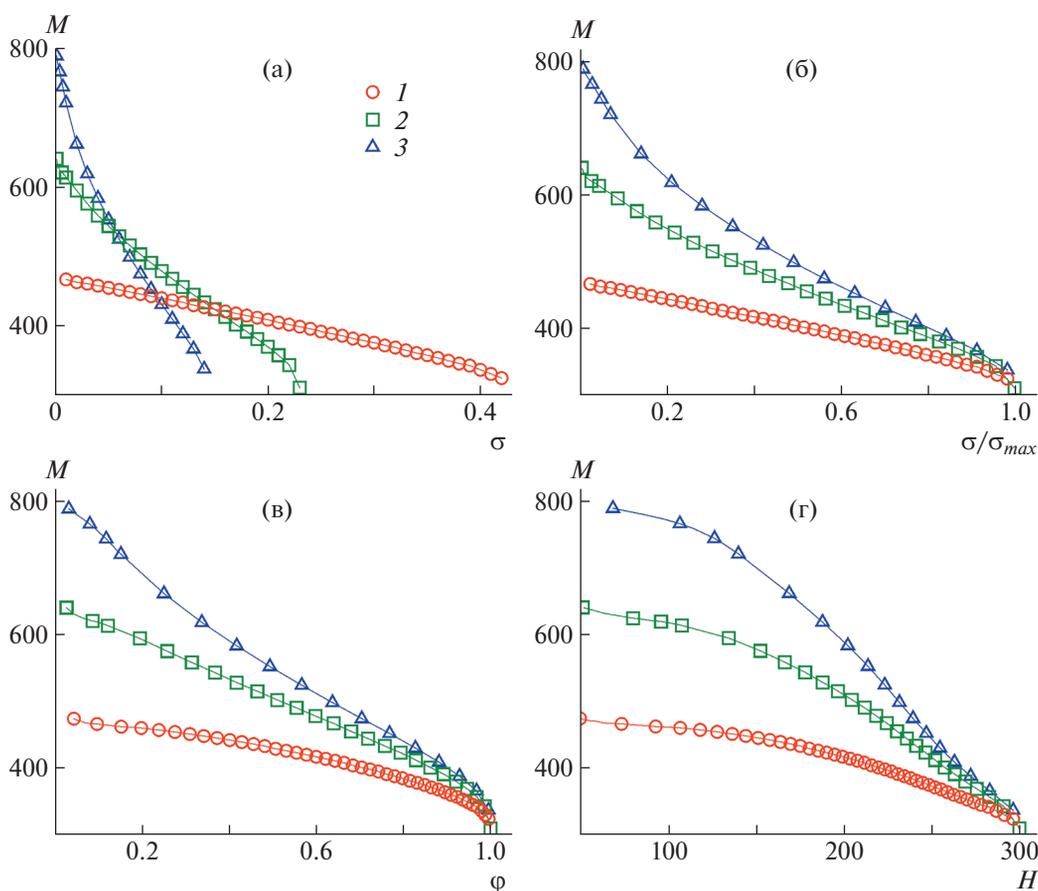


Рис. 7. Диаграммы состояний — линии точек перехода “клубок—цветок” для линейной цепи длины M , внедренной в щетку, образованную дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2, 3$ и 4 , в четырех представлениях: а — (M, σ) , б — $(M, \sigma/\sigma_{max})$, в — (M, ϕ) и г — (M, H) .

ведены зависимости средней высоты конца линейной цепи над плоскостью прививки от длины цепи при фиксированной плотности прививки и от плотности прививки при фиксированной длине цепи, которые показывают, что увеличение длины цепи и плотности прививки вызывает переход “клубок—цветок”.

С увеличением фиксированной плотности прививки σ переход по M (рис. 6а, 6б) происходит более резко, увеличивается амплитуда перехода, а критическая длина цепи, при которой она начинает выходить из щетки и формировать конформацию цветка, уменьшается. При $\sigma \rightarrow \sigma_{max} = \mathcal{N}/N$ эта критическая длина стремится к длине \mathcal{N} длинного пути в дендроне. Аналогичным образом при фиксированной длине цепи M резкость и амплитуда перехода, вызванного увеличением σ , увеличиваются с уменьшением M (рис. 6в, 6г). Переход “клубок—цветок” осуществляется через сосуществование двух состояний в области перехода.

Диаграмма состояний “минорной” линейной цепи в щетке и различные способы ее представления

Рассмотрим более подробно точку конформационного перехода “клубок—цветок”, которую можно определять по положению максимума флуктуаций конца цепи. Линии точек перехода образуют диаграмму состояний, разделяющую области “клубка” и “цветка”. Эту диаграмму можно представлять в различных координатах. Так, на рис. 7а диаграмма изображена в исходном представлении — в виде зависимости длины цепи, при которой цепь начинает выходить из щетки, формируя конформацию “цветка”, от плотности прививки. При $\sigma \rightarrow \sigma_{max}$ длина выходящей цепи $M_{cr} \rightarrow \mathcal{N}$. При $\sigma \rightarrow 0$ длина выходящей цепи стремится к конечному значению: оно тем больше, чем выше функциональность точки ветвления.

На рис. 7б плотность прививки приведена к максимально возможной плотности прививки σ_{max} . Как уже отмечалось выше, отношение σ/σ_{max} пропорционально массе полимера, привитого на единицу площади поверхности прививки, или нагрузке, и мы таким образом можем сравнивать

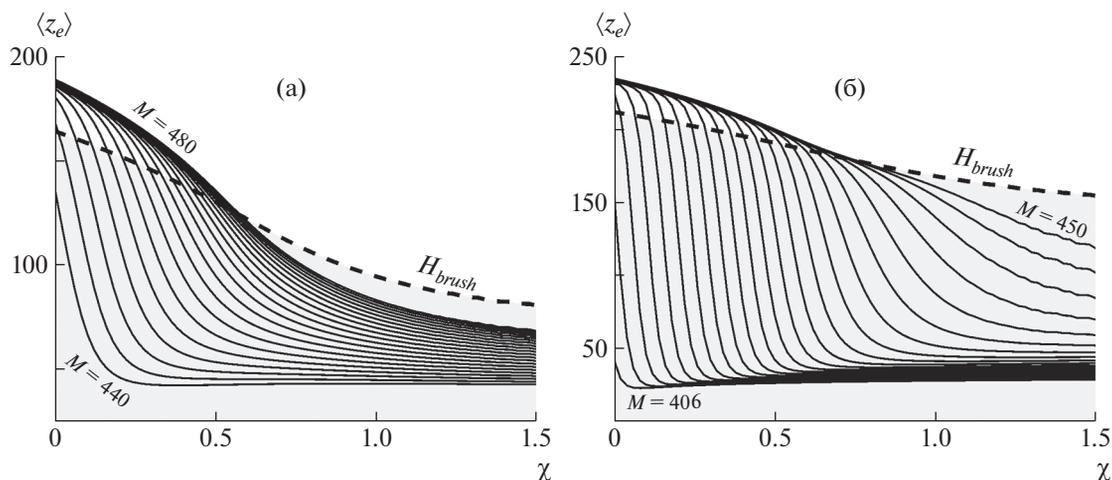


Рис. 8. Зависимости среднего положения свободного конца линейной цепи, внедренной в щетку, образованную дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, привитыми с плотностью $\sigma = 0.1$ (а) и 0.2 (б) от параметра Флори. Длина пробной цепи M варьируется от 440 до 480 (а) и от 406 до 450 (б) с интервалом $\Delta M = 2$ на каждом из графиков. Штриховая линия показывает зависимость средней высоты щетки от качества растворителя.

точки перехода для щеток, построенных из дендронов с разной функциональностью точек ветвления q , при одинаковой нагрузке. Видно, что более короткие цепи выходят из щеток из дендронов с более низким q . Значит, при фиксированной нагрузке на поверхность цепочка держится лучше внутри щетки из более разветвленных дендронов.

Можно также сравнить выход цепочек из щеток с одинаковой средней плотностью (рис. 7в). Здесь можно обнаружить, что щетка из более разветвленных дендронов способна удерживать внутри себя более длинные цепи. Средняя плотность полимера в дендронной щетке рассчитывалась из профиля плотности полимера $\varphi(z)$ как

$$\varphi = \frac{\sum_z \varphi^2(z)}{\sum_z \varphi(z)} \quad (11)$$

Наконец на рис. 7г длина выходящей цепи представлена в виде зависимости от толщины щетки, которая определяется через среднюю плотность полимера. Действительно, среднюю плотность полимера можно выразить через толщину щетки, число звеньев в дендронах и плотность их прививки как $\varphi = N\sigma/H$, следовательно, $H = N\sigma/\varphi$. Как и на рис. 7б и 7в, при сравнении щеток одинаковой толщины минимальная длина цепи, при которой цепочка может выйти из щетки и формировать конформацию клубка, увеличивается с ростом степени разветвленности дендронов. Это еще раз убеждает нас в том, что более разветвленные дендроны сильнее удерживают цепь в щетке.

Переход “клубок–цветок” при ухудшении качества растворителя

В статье [43] отмечалось, что качество растворителя, в который погружена щетка, влияет на переход “клубок–цветок” во внедренной линейной цепи, и поэтому изменение качества растворителя может быть использовано как стимул для переключения конформаций линейной цепи. В настоящей работе этот эффект изучается более подробно.

На рис. 8 представлены зависимости среднего положения конца внедренной цепи от значения параметра Флори, характеризующего качество растворителя. Поскольку исследуемая система включает одиночную цепь, которая, в свою очередь, способна формировать конформацию “цветка” с “головой”, расположенной на поверхности щетки, и при этом используется одноградиентная версия метода самосогласованного поля, то исследуемый диапазон значений параметра Флори будет в основном ограничен областью не очень высоких значений: $0 \leq \chi \leq 1.5$. В плохом растворителе отдельная цепь коллапсирует в глобулу сферической формы, и такая структура не отвечает плоской геометрии одноградиентной модели. Поэтому мы будем избегать больших значений параметра Флори, соответствующих сильному осадителю. Выбранная область значений параметра Флори вместе с тем полностью соответствует области рабочих значений температуры для ряда водорастворимых полимеров, используемых для создания полимерных щеток. Таковыми являются, в частности, поли- N -изопропилакриламид (ПНИПАМ) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) [54]; дендроны на основе ПЭГ применяют для создания дендронных щеток [45, 55, 56].

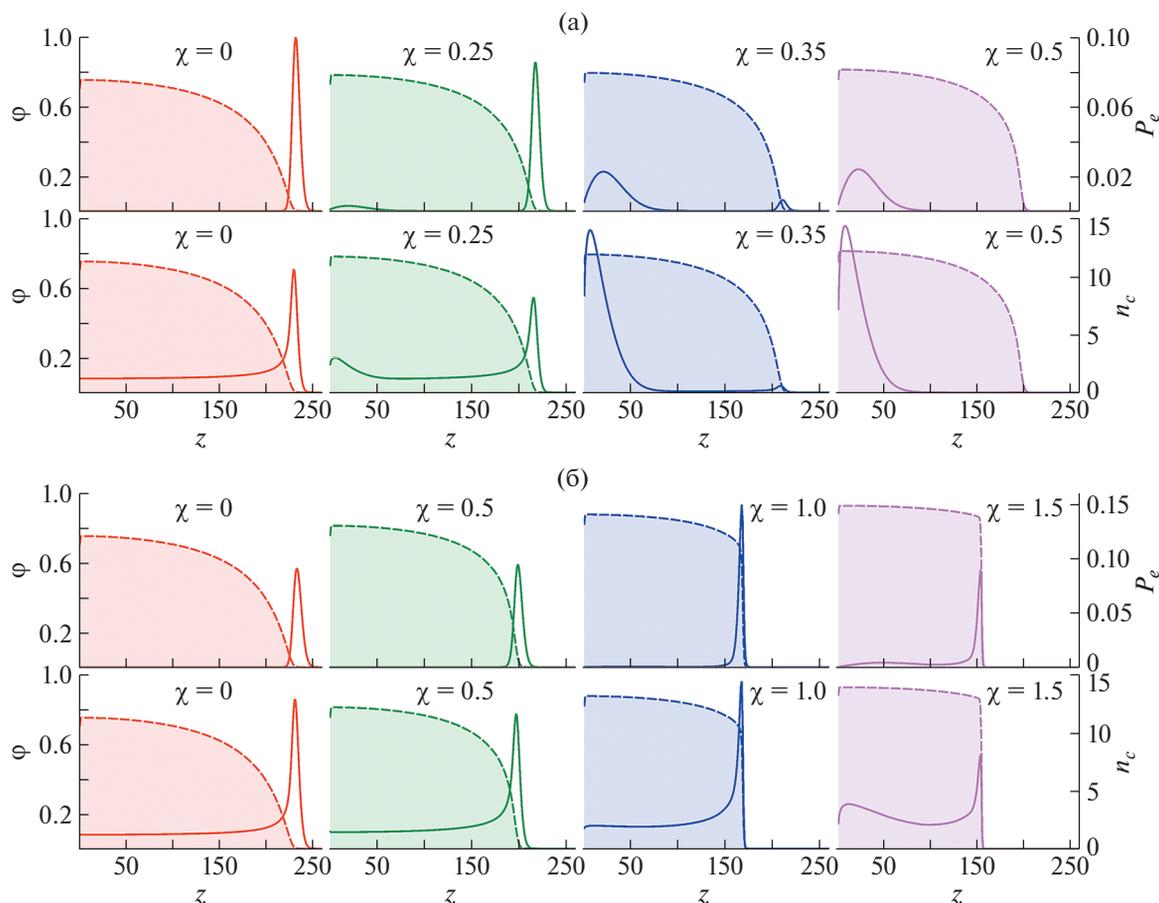


Рис. 9. Распределения свободного конца (верхний ряд) и звеньев (нижний ряд) линейной цепи из $M = 420$ (а) и 450 (б) мономерных звеньев, внедренной в щетку, образованную дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, привитыми с плотностью $\sigma = 0.2$. Значения параметра Флори указаны на графиках. Также показаны профили плотности полимера в щетке (штриховые линии с закрасненной площадью).

С ухудшением качества растворителя (увеличением χ) щетка как целое коллапсирует, а линейная цепочка может совершать переход из состояния “цветка” в состояние “клубка”. Для этого желательно, чтобы при $\chi = 0$ параметры цепочки и щетки находились на диаграмме состояний (см. рис. 7) вблизи линии перехода. Таким образом, коллапсируя с ухудшением качества растворителя, щетка “втягивает” в себя линейную цепь, которой оказывается предпочтительнее целиком находиться в среде полимерной щетки, близкой по концентрации к полуразбавленному полимерному раствору, чем выставлять часть своих звеньев наружу. Для коротких цепей переход происходит более резко и выражено, с большей амплитудой. С увеличением длины линейной цепи переход в состояние “клубка” становится более плавным и осуществляется при более высоких значениях χ .

Распределения свободного конца и всех звеньев цепи, т.е. зависимости числа звеньев пробной цепи в плоском слое от номера слоя $n_c(z)$,

представленные на рис. 9, указывают на то, что переход осуществляется по-разному в зависимости от длины линейной цепи. На этих рисунках распределения представлены совместно с профилем плотности полимера в щетке, поэтому можно хорошо различать состояния “цветка”, в котором его “головка” и концевое звено цепи располагаются над щеткой, и “клубка”, целиком находящегося внутри щетки. Видно, что если цепь короткая (но тем не менее длинная настолько, чтобы находиться в состоянии “цветка” при $\chi = 0$; рис. 9а), то переход осуществляется через сосуществование двух состояний – распределение конца в области перехода, имеющей конечную ширину, бимодально, а максимумы, отвечающие этим двум состояниям, хорошо разделены. Стебель цепи в конформации “цветка” растянут практически равномерно.

Картина перехода для более длинной цепи оказывается иной. Характерный пример для $M = 450$ показан на рис. 9б. Видно, что в условиях хорошего растворителя цепь находится в состоя-

нии “цветка”, максимум распределения ее свободного конца располагается снаружи щетки и лишь незначительно перекрывается с профилем плотности. С ухудшением качества растворителя щетка коллапсирует и втягивает в себя цепь. При этом щетка по-прежнему находится в состоянии “цветка”: на распределении звеньев хорошо различимы “стебель” и “головка”, а максимум распределения конца по-прежнему находится далеко от поверхности прививки, хотя на внешней границе щетки степень перекрывания с профилем плотности с увеличением χ растет. При $\chi = 1$ можно заметить, что оба распределения фактически целиком находятся внутри щетки, а сама граница щетка–растворитель становится резкой. Таким образом, мы сталкиваемся здесь с новым вариантом конформации “цветка”, полностью погруженного в щетку, в отличие от традиционного варианта, когда в щетке расположен только “стебель”, а “головка” находится снаружи щетки в растворителе.

Появление такой конформации связано с тем, что ухудшение качества растворителя оказывает двойной эффект на внедренную цепь. С одной стороны, нахождение в чистом растворителе становится невыгодным для звеньев цепи, поэтому ей предпочтительнее “спрятаться” в щетке (это отвечает второму слагаемому в потенциале, см. выражение (1)). С другой стороны, ухудшение качества растворителя вызывает коллапс и уплотнение щетки в целом, поэтому звеньям цепи становится труднее находить себе место в щетке, полимер щетки действует как выталкивающее поле (это отвечает первому слагаемому в потенциале, уравнение (1)). Поскольку плотность полимера на периферии щетки все же несколько меньше, чем у поверхности прививки, возникает сила, выталкивающая цепь к внешней границе щетки. Она и приводит к формированию конформации “цветка в щетке”, ранее в литературе не обсуждавшейся.

При дальнейшем увеличении параметра Флори происходит еще большее уплотнение щетки и уплощение профиля плотности полимера в щетке. Это делает возможным формирование конформации “клубка в щетке”, располагающегося вблизи поверхности прививки. Так, при $\chi = 1.5$ прослеживается сосуществование конформаций “клубка” и “цветка в щетке”. Очевидно, что при дальнейшем ухудшении качества растворителя вероятность нахождения внедренной цепи в состоянии “цветка в щетке” будет уменьшаться, а в состоянии “клубка в щетке” — увеличиваться.

Формирование конформации “цветка в щетке” является, несомненно, интересным, однако с практической точки зрения, более интересным все же представляется традиционный “цветок с головой”, расположенной над щеткой.

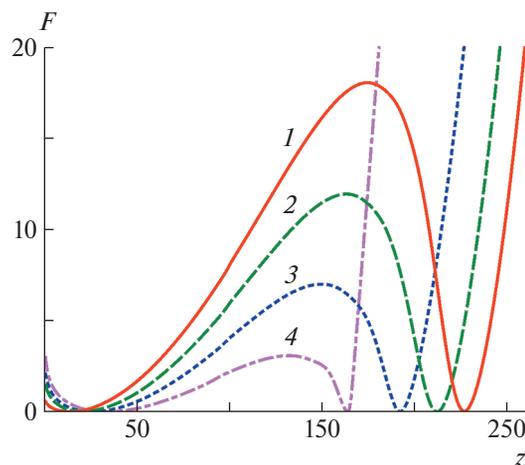


Рис. 10. Свободная энергия как функция положения свободного конца линейной цепи, внедренной в щетку, образованную дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, привитыми с плотностью $\sigma = 0.2$ в точке перехода “цветок–клубок”. Длина пробной цепи M варьируется от 410 до 440 с интервалом 10, значение параметра Флори χ отвечает точке перехода $M = 410$, $\chi = 0.085$ (1); $M = 420$, $\chi = 0.32$ (2); $M = 430$, $\chi = 0.564$ (3) и $M = 440$, $\chi = 1.08$ (4).

Логарифмируя функцию распределения конца цепи, мы получаем свободную энергию системы как функцию расстояния конца от поверхности прививки, выполняющего роль параметра порядка (свободная энергия представляет собой функцию Ландау): $F(z) = -\log P_e(z)$. Максимумы на распределениях $P_e(z)$ соответствуют минимумам свободной энергии F .

Положение точки перехода можно определять двумя способами — по положению максимума (пика) флуктуаций положения конца или как значение параметра Флори, при котором два минимума свободной энергии имеют одинаковую глубину. На рис. 10 представлена зависимость свободной энергии $F(z)$ при для щеток с $q = 2$, $\sigma = 0.2$ и цепями разной длины при значениях χ , отвечающих точке перехода. Два минимума свободной энергии разделены барьером, который необходимо преодолеть для осуществления перехода “цветок–клубок” (для удобства сравнения свободная энергия Ландау была построена таким образом, при которой минимум отвечает нулевому уровню свободной энергии). С увеличением длины цепи уменьшается высота барьера, величина минимума, отвечающего состоянию “клубка” увеличивается, а “цветка” — уменьшается.

На рис. 11 представлена зависимость положения точки перехода от длины внедренной цепи, определенной двумя способами. Для коротких цепей и более высокой плотности прививки, когда переход идет резко и ярко выражено, результаты, полученные двумя способами, фактически

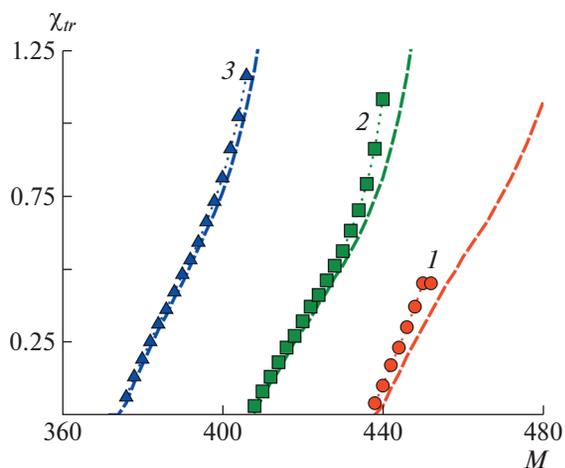


Рис. 11. Зависимость положения точки перехода “цветок–клубок” от длины линейной цепи, внедренной в щетку, образованную дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, привитыми с плотностью $\sigma = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.3 (3). Положение точки перехода определено по максимуму флуктуаций положения конца (штриховые линии) и равенству значений свободной энергии Ландау в точке минимума (точки).

совпадают, тогда как для более длинных цепей и редкой прививке наблюдаются различия. Пик флуктуации положения конца примерно соответствует равенству площадей под пиками $P_e(z)$, отвечающим двум состояниям цепи, что не всегда эквивалентно равенству свободной энергии. Максимум, отвечающий состоянию “клубка”, всегда чуть шире, чем максимум, относящийся к “цветку”, поэтому пик флуктуаций отвечает чуть меньшему значению χ , чем при равенстве глубины минимумов свободной энергии.

Зависимости высоты барьера в точке перехода от длины линейной цепи и качества растворителя показаны на рис. 12. Видно, что высота барьера уменьшается с ростом длины цепи и увеличивается с ростом плотности прививки, при этом зависимости высоты барьера от M при разных σ ложатся на универсальную кривую. Уменьшение высоты барьера с длиной цепи связано в том числе с тем, что переход более длинных цепей происходит при более высоких значениях χ , что, несомненно, способствует втягиванию цепи в щетку.

Из зависимости высоты барьера от качества растворителя в точке перехода следует, что при заданном фиксированном значении χ более низкие значения высоты барьера получаются в редко привитых щетках, при этом длина выходящей цепочки оказывается больше, чем в густо привитых щетках.

Таким образом, пользуясь зависимостями, представленными на рис. 11 и 12, можно построить молекулярный переключатель на основе одиночной линейной цепи, внедренной в дендронную щетку, “настроив” его на переход при определенном значении параметра Флори χ . Высоту барьера и резкость перехода можно регулировать с помощью плотности прививки дендронов к поверхности.

Нетривиальная обратная зависимость высоты барьера от длины цепи наблюдалась нами и в прошлой работе, выполненной для щетки из звезд (дендронов первой генерации) в атермическом растворителе (см. рис. 7). В работе [40] идея удлинения цепи была предложена для уменьшения высоты барьера в переключателе на основе адсорбционно-активной “минорной” цепи в щетке из линейных макромолекул. При этом “минорная” (пробная) цепь удлинялась путем присоеди-

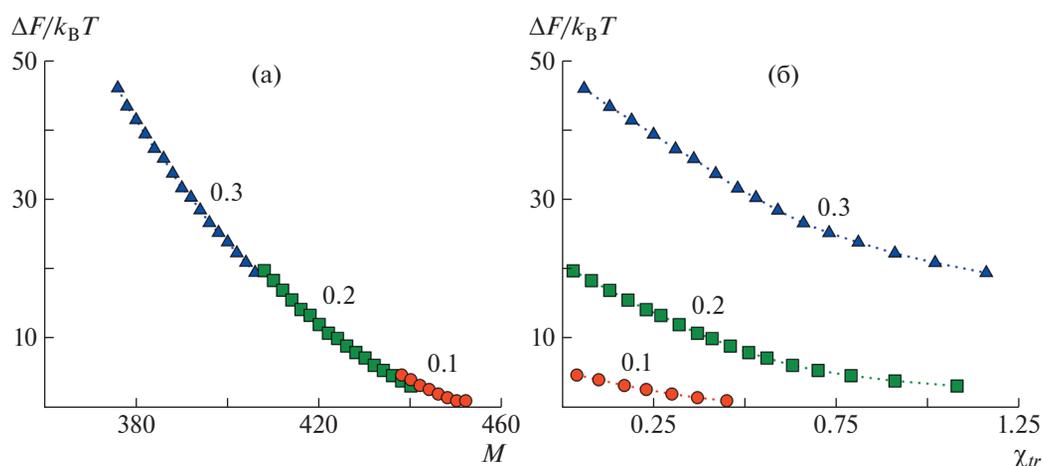


Рис. 12. Зависимости высоты барьера в точке перехода от длины линейной цепи (а), внедренной в щетку, образованную дендронами второй генерации со степенью ветвления $q = 2$, привитыми с плотностью $\sigma = 0.2$, и от параметра Флори в точке перехода, по равенству значений свободной энергии Ландау в точке минимума.

нения к ее свободному концу блока из нейтральных, не адсорбирующихся на поверхности, звеньев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению конформационного поведения одиной линейной макромолекулы, внедренной в полимерную щетку из аналогичных по химической структуре привитых дендронов второй генерации. Показано, что линейная макромолекула может претерпевать конформационный переход из состояния “клубка”, находящегося внутри щетки, в состояние “цветка”, состоящего из сильно растянутого стебля, погруженного в щетку, и головки, расположенной над щеткой. Этот переход полностью аналогичен переходу, наблюдаемому в щетке из дендронов первой генерации (привитых звезд) и исследованному ранее [43]. Переход “клубок—цветок” имеет черты фазового перехода первого рода: в области перехода состояния “клубка” и “цветка” сосуществуют одновременно с некоторой вероятностью. Переход из состояния “клубка” в состояние “цветка” может быть индуцирован увеличением длины линейной макромолекулы или увеличением плотности прививки. Увеличение степени разветвленности дендронов способствует удержанию цепи внутри щетки.

При исследовании перехода “цветок—клубок”, вызываемого ухудшением качества растворителя, в который погружена щетка, обнаружено новое состояние линейной цепи — “цветок в щетке”, когда не только стебель, но и головка находятся внутри щетки. Увеличение длины линейной цепи понижает высоту энергетического барьера, разделяющего состояния “клубка” и “цветка”, тем самым облегчая переход, но в то же время повышает значение параметра Флори, при котором осуществляется переход, делая щетку более плотной, что, напротив, способно замедлить переход. Взаимосвязь этих двух противоположно направленных факторов следует учитывать при создании молекулярного переключателя на основе линейной цепи, внедренной в дендронную щетку.

С практической точки зрения переход “клубок—цветок”, индуцируемый изменением температуры, безусловно, должен представлять интерес. Экспериментально такой переход можно было бы исследовать, пометив свободный конец линейной цепи флуоресцентной меткой, которая будет иметь разную интенсивность флуоресценции внутри щетки (когда цепь находится в состоянии “клубка”) и на ее поверхности (когда цепь находится в состоянии “цветка”). Такой подход уже был успешно применен для визуализации

конформационных переходов в полимерных щетках [57, 58].

Авторы выражают благодарность Ф.А.М. Лермакерсу (Университет Вагенингена, Нидерланды) за возможность использования программы SFBox для проведения численных расчетов методом самосогласованного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Milner S.T.* // Science. 1991. V. 251. P. 905.
2. *Halperin A., Tirrell M., Lodge T.P.* // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. № 1. P. 31.
3. *Birshstein T.M., Amoskov V.M.* // Polymer Science C. 2000. V. 42. № 1. P. 172.
4. *Mittal V.* // Polymer Brushes: Substrates Technologies, and Properties. Boca Raton: CRC Press, 2012.
5. *Chen W.-L., Cordero R., Tran H., Ober C.K.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 11. P. 4089.
6. *Alexander S.* // J. Phys. (Paris). 1977. V. 38. P. 983.
7. *de Gennes P.-G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1069.
8. *Witten T.A., Pincus P.A.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2509.
9. *Zhulina E.B., Pryamitsyn V.A., Borisov O.V.* // J. Coll. Int. Sci. 1990. V. 137. P. 495.
10. *Pincus P.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2912.
11. *Ye Q., Zhou F.* // Antifouling Surfaces and Materials / Ed. by F. Zhou. Berlin; Heidelberg: Springer, 2015.
12. *Higaki Y., Kobayashi M., Murakami D., Takahara A.* // Polym. J. 2016. V. 48. P. 325.
13. *Fu Y., Yang Y., Xiao S., Zhang L., Huang L., Chen F., Fan P., Zhong M., Tan J., Yang J.* // Progr. Organic Coatings. 2019. V. 130. P. 75.
14. *Liu Y., Zhang D., Ren B., Gong X., Xu L., Feng Z.-Q., Chang Y., He Y., Zheng J.* // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. P. 3814.
15. *Balazs A.C., Singh C., Zhulina E., Lyatskaya Y.* // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 651.
16. *Ginzburg V.V., Singh C., Balazs A.C.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 1089.
17. *Kumar S.K., Jouault N., Benicewicz B., Neely T.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 9. P. 3199.
18. *Glova A.D., Falkovich S.G., Larin S.V., Mezhenskaia 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.
19. *Nie G., Li G., Wang L., Zhang X.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 753.
20. *Giovino M., Pribyl J., Benicewicz B., Bucinell R., Schadler L.* // Nanocomposites. 2018. V. 4. № 4. P. 244.
21. *Li D., Xu L., Wang J., Gautrot J.E.* // Adv. Healthcare Mater. 2020. V. 10. № 5. P. 2000953.
22. *Abdo G.G., Zagho M.M., Khalil A.* // Emergent Mater. 2020. V. 3. P. 407.

23. *Kyomoto M., Moro T., Takatori Y., Kawaguchi H., Ishihara K.* // Clin Orthop. Relat. Res. 2011. V. 469. № 8. P. 2327.
24. *Kreer T.* // Soft Matter. 2016. V. 12. № 15. P. 3479.
25. *Yang W., Zhou F.* // Biosurf. Biotribol. 2017. V. 3. № 3. P. 97.
26. *Reitsma S., Slaaf D.W., Vink H., van Zandvoort M.A.M.J., oude Egbrink M.G.A.* // Eur. J. Physiol. 2007. V. 454. № 3. P. 345.
27. *Zhulina E.B., Leermakers F.A.M.* // Soft Matter. 2009. V. 5. № 15. P. 2836.
28. *de Kruif G.G., Zhulina, E.B.* // Coll. Surf. A. 1996. V. 117. № 1–2. P. 151.
29. *Merlitz H., He G.-L., Sommer J.-U., Wu C.-X.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 1. P. 445.
30. *He G.-L., Merlitz H., Sommer J.-U., Wu C.-X.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 18. P. 7194.
31. *Romeis D., Sommer J.-U.* // ACS Appl. Mater. Int. 2015. V. 7. № 23. P. 12496.
32. *Bos I., Merlitz H., Rosenthal A., Uhlmann P., Sommer J.-U.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 35. P. 7237.
33. *Skvortsov A.M., Pavlushkov I.V., Gorbunov A.A., Zhulina E.B.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 5. P. 2119.
34. *Koch M., Romeis D., Sommer J.-U.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 17. P. 7356.
35. *Yang X., Huang J.-H., Mikhailov I.V., Polotsky A.A., Luo M.-B.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 17. P. 7369.
36. *Skvortsov A.M., Gorbunov A.A., Leermakers F.A.M., Fleer G.J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 2004.
37. *Klushin L.I., Skvortsov A.M., Polotsky A.A., Qi S., Schmid F.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. № 6. P. 068303.
38. *Qi S., Klushin L.I., Skvortsov A.M., Polotsky A.A., Schmid F.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 11. P. 3775.
39. *Qi S., Klushin L.I., Skvortsov A.M., Liu M., Zhou J., Schmid F.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 49. P. 1800745.
40. *Qi S., Klushin L.I., Skvortsov A.M., Schmid F.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 13. P. 5326.
41. *Polotsky A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 7. P. 2263.
42. *Su C.-F., Merlitz H., Wu C.-X., Sommer J.-U.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 23. P. 234905.
43. *Polotsky A.A., Kazakov A.D., Birshtein T.M.* // Polymer. 2017. V. 130. P. 242.
44. *Pickett G.T.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8784.
45. *Polotsky A.A., Gillich T., Borisov O.V., Leermakers F.A.M., Textor M., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 22. P. 9555.
46. *Polotsky A.A., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 17. P. 7260.
47. *Merlitz H., Wu C.-X., Sommer J.-U.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 17. P. 7043.
48. *Borisov O.V., Polotsky A.A., Rud O.V., Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M.* // Soft Matter. 2014. V. 10. № 13. P. 2093.
49. *Cui W., Su C.-F., Merlitz H., Wu C.-X., Sommer J.-U.* // Macromolecules. 2014. P. 47. № 11. P. 3645.
50. *Li C.-W., Merlitz H., Wu C.-X., Sommer J.-U.* // Polymer. 2016. V. 98. P. 437.
51. *Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B.* // Polymer Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
52. *Zhulina E.B., Amoskov V.M., Polotsky A.A., Birshtein T.M.* // Polymer. 2014. V. 55. № 20. P. 5160.
53. *Lebedeva I.O., Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Borisov O.V.* // Langmuir. 2017. V. 33. № 5. P. 1315.
54. *Léonforte F., Müller M.* // ACS Appl. Mater. Int. 2015. V. 7. № 23. P. 12450.
55. *Gillich T., Benetti E.M., Rakhmatullina E., Konradi R., Li W., Zhang A., Schlüter A.D., Textor M.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 28. P. 10940.
56. *Gillich T., Acikgöz C., Isa L., Schlüter A.D., Spencer N.D., Textor M.* // ACS Nano. 2013. V. 7. № 1. P. 316.
57. *Akkilic N., Molenaar R., Claessens M.M.A.E., Blum C., de Vos W.M.* // Langmuir. 2016. V. 32. № 35. P. 8803.
58. *Tas S., Kopeck M., van der Pol R., Cirelli M., de Vries I., Böllükbas D.A., Tempelman K., Benes N.E., Hempenius M.A., Vancso G.J., de Beer S.* // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. № 5. P. 1800537.