СОДЕРЖАНИЕ

-

Том 64, номер 1, серия Б, 2022

ОБЗОРЫ

Тиол-ен "клик-реакции" как перспективный путь получения	
полимерных материалов	
Д. С. Казыбаева, Г. С. Ирмухаметова, В. В. Хуторянский	3

СИНТЕЗ

Новые полиэфиримиды на основе диангидрида 5-метил-1,3-фенилен- <i>бис</i> -4-оксифталевой кислоты: синтез и физико-химические свойства <i>А. М. Орлова, А. Ю. Цегельская, Т. И. Колесников,</i>	20
И. 1. Аорамов, А. А. Кузнецов	20
ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	
Особенности термодеструкции наполненных композиций на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта	
Л. С. Шибряева, Н. Д. Блинов, Л. Р. Люсова, Ю. А. Наумова	29
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	
Новые макромолекулярные лиганды с пиридил-хинолиновыми звеньями в основной цепи и их металл-полимерные комплексы с европием <i>М. Я. Гойхман, И. В. Подещев, Н. Л. Лоранди, И. В. Годици</i>	
Р. Ю. Смыслов, Е. Н. Власова, А. В. Якиманский	43
Синтез фоточувствительных сополимеров на основе сополимеров стирола с <i>n</i> -фенилзамещенными циклопропилметакрилатами	
К. Г. Гулиев, А. Э. Рзаева, Н. Я. Ищенко, А. М. Гулиев	53
КОМПОЗИТЫ	
Синтез и физико-химические свойства нанокомпозитов на основе	
Х. Э. Юнусов, А. А. Сарымсаков, Ф. М. Туракулов	60
ТЕОРИЯ И МОЛЕЛИРОВАНИЕ	

я и моделировани

Моделирование свободно-радикальной полимеризации	
при периодическом фотоинициировании	
Д. Е. Рощин, С. А. Патлажан, А. А. Берлин	71

УДК 541.64:678.84

ТИОЛ-ЕН "КЛИК-РЕАКЦИИ" КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Д. С. Казыбаева^{*a*}, Г. С. Ирмухаметова^{*a*}, В. В. Хуторянский^{*a,b,**}

^а Казахский национальный университет им. аль-Фараби 050040 Алматы, пр. Аль-Фараби, 71, Казахстан ^b Reading School of Pharmacy, University of Reading, Whiteknights PO Box 224, RG66AX United Kingdom *e-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk Поступила в редакцию 14.07.2021 г. После доработки 31.08.2021 г. Принята к публикации 28.10.2021 г.

Обзор посвящен относительно новому и перспективному способу синтеза новых органических соединений и полимерных материалов, основанному на концепции "клик-химии". Описаны типы "клик-реакций" (циклоприсоединения, нуклеофильное раскрытие колец, карбонильная химия неальдольного типа, присоединения к углерод-углеродным кратным связям) и приведены соответствующие примеры. Наиболее подробно рассмотрены тиол-ен "клик-реакции", основанные на присоединении тиола к непредельным функциональным группам органических молекул, условия и механизмы их протекания. Показана разнообразная и обширная область применения тиол-ен "клик-химии" для получения биосовместимых материалов, материалов для культивирования и инкапсулирования клеток, синтеза блок-сополимеров, создания деградируемых материалов, новых гомогенных и гибридных сетчатых структур, в хроматографии, гликополимерном синтезе, иммобилизации белков, стабилизация/функционализация капсул и многослойных систем, функционализированных микро- и наногелей, в том числе для использования в наномедицине и при создании противоопухолевых препаратов.

DOI: 10.31857/S2308113922010053

введение

За последние два столетия были сформированы основные принципы построения органических молекул. Одна из главных задач, стоящая перед учеными, - оптимизировать синтезы сложных веществ таким образом, чтобы они были легкими в исполнении и в то же время эффективными. В этом преуспела группа ученых, возглавляемая К.В. Sharpless [1], обозначившая новую концепцию синтеза органических молекул с помощью реакций, которые не дают побочных продуктов и позволяют получать гетероатомные молекулярные системы с высоким выходом в мягких условиях. Данный подход обозначается одним емким термином – "клик-химия", термин происходит от английского "click" и обозначает соединение молекулярных блоков так же легко, как соединение двух частей пряжки ремня безопасности. Свое название он получил неслучайно, поскольку суть этого понятия заключается в подражании природе. Как природа создает новые вещества скреплением маленьких блоков, так и ученые могут проводить синтезы сложных структур из небольших модулей.

Химическая реакция должна удовлетворять ряду критериев, чтобы подходить под концепцию "клик-химии": реакция должна быть модульной, с широкой областью применения, давать высокие выходы, генерировать только безопасные побочные продукты, которые могут быть удалены без использования хроматографии, и быть стереоспецифической (но не обязательно энантиоселективной). Требуемые характеристики процесса включают в себя простые условия реакции (в идеале процесс должен быть не чувствительным к кислороду и воде), легкодоступные исходные материалы и реагенты, отсутствие растворителя или использование мягкого растворителя (такого, как вода) или легко удаляемого растворителя и отсутствие сложностей при выделении продукта. Очистка, если требуется, должна осуществляться нехроматографическими методами, такими как кристаллизация или дистилляция, и продукт должен быть стабильным в физиологических условиях [1].

К "клик-реакциям" относятся следующие:

 – циклоприсоединения, в основном 1,3-диполярные циклоприсоединения [2] и циклоприсоединения Дильса [3];

 нуклеофильное раскрытие колец напряженных гетероциклических электрофилов, таких как азиридины, эпоксиды, циклические сульфаты, ионы азиридиния, ионы эписульфония и т.д. [1]; – карбонильная химия неальдольного типа, включающая образование мочевин, тиомочевин [4], гидразонов, простых эфиров оксимов [5], амидов, ароматических гетероциклов и т.д. [6]. Карбонильные реакции альдольного типа обычно не очень выгодны в термодинамическом отношении, протекают слишком медленно и дают побочные продукты, поэтому и не могут рассматриваться как "клик-реакции";

– присоединения к углерод-углеродным кратным связям, такие как эпоксидирование [7], азиридинирование, дигидроксилирование [8], присоединение сульфенилгалогенидов, присоединения нитрозилгалогенидов и некоторые реакции Михаэля [9].

Впервые представленная научной группой Sharpless в 1999 г. на 217-м ежегодном собрании Американского химического общества, "кликхимия" на данный момент является достаточно широко развивающимся направлением, о чем свидетельствует почти экспоненциальный рост количества публикаций. Поиск литературы с помощью Web of ScienceTM, проведенный в середине июля 2021 г., выявил в общей сложности свыше 27 тысяч публикаций, содержащих ключевые слова "клик-химия" или "клик-реакция", которые включали журнальные статьи, обзоры, препринты, рефераты, патенты и диссертации.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТИОЛ-ЕН "КЛИК-РЕАКЦИЙ"

Остановимся подробнее на так называемых тиол-ен "клик-реакциях". Термин "тиол-ен" будет

использоваться для обозначения присоединения тиола к двойной связи независимо от механизма реакции (молекулярного или ионного). Следует отметить, что термин "тиол-ен" уже начал использоваться в русскоязычной литературе [10].

Тиол-еновая реакция, известная более 100 лет [11], представляет собой простое гидротиолирование связи C=C:



Следует указать на несколько причин, почему тиол-ен-реакции считаются перспективным и достаточно привлекательным инструментом в органическом синтезе. Во-первых, такие реакции могут протекать в различных условиях, включая радикальный путь [12], через каталитические процессы, с участием кислот и оснований [13, 14], при отсутствии катализатора в высокополярных растворителях, таких как вода или диметилформамид [15], или с помощью супрамолекулярного катализа с использованием, например, В-циклодекстрина [16]. Во-вторых, роль субстрата может выполнять широкий спектр соединений с непредельными связями, включая активированные и неактивированные частицы, а также многократно замещенные олефиновые связи. Ниже приведены примеры непредельных функциональных групп, способных к "клик-реакциям" с тиолами.



Отметим, что реакционная способность соединений может значительно меняться в зависимости от механизма реакции и характера замещения по связи C=C. В-третьих, в реакции может участвовать практически любой тиол, в том числе многофункциональные соединения, хотя реакционная способность может зависеть от прочности связи S-H и механизма расщепления, т.е. имеет место или гомолитический или гетеролитический разрыв связи. Наконец, такие реакции, как правило, очень быстры и могут длиться всего секунды, устойчивы к присутствию воздуха/кислорода и влаги (при условии, что концентрация кислорода не приближается к концентрации тиола), и приводят к почти количественному образованию соответствующего тиоэфира региоселективным образом.

Взаимодействие тиолов с ненасыщенными соединениями широко изучается с начала XX века, и работы до 1940 г. были рассмотрены в обзоре F.R. Mayo и C. Walling [17]. Тиолы могут присоединяться к изолированным двойным связям двумя путями: присоединение в соответствии с правилом Марковникова происходит в присутствии серы и серной кислоты, тогда как в отсутствие добавленного катализатора присоединение осуществляется вопреки данному правилу по свободнорадикальному механизму. Последней реакции способствуют кислород, органические пероксиды и свет, и она ингибируется гидрохиноном и пиперидином [18].

Как правило, тиол-ен реакции проводятся в радикальных условиях. При этом они протекают как типичный цепной процесс со стадиями инициирования, роста и обрыва цепи [19]:

$$RS - H \longrightarrow RS \cdot$$

$$RS + C = C \implies RS - C - C \cdot$$

$$RS - C - C \cdot + HSR \longrightarrow RS - C - C - H + RS$$

Инициирование осуществляется под действием пероксидов, азосоединений и т.д. или при УФоблучении, что приводит к образованию тиильного радикала RS[•], а также других побочных продуктов [19]. Термическое расщепление связи S—H также можно использовать для образования тиильных радикалов [20]. Рост цепи — это двустадийный процесс: сначала прямое присоединение тиильного радикала через связь C=C с образованием промежуточного углеродно-центрированного радикала, за которым следует передача цепи на вторую молекулу тиола с получением продукта присоединения тиолена с антимарковниковской ориентацией с сопутствующим образованием нового тиильного радикала. Возможные реакции обрыва включают типичные процессы радикалрадикального присоединения [21].

Помимо тиол-ен реакций, опосредованных радикалами, гидротиолирование может быть легко осуществлено при слабом щелочном или нуклеофильном катализе. Оно несколько менее универсальное, чем тиол-ен реакция по радикальному механизму, поскольку для эффективности необходима активация связи С=С, т.е. наличие электронакцепторных групп, обуславливающих дефицит электронов. Однако, учитывая большое количество коммерчески доступных активированных соединений с двойными связями, в том числе многофункциональных соединений, очевидна дальнейшая перспектива синтеза новых многообещающих материалов [22]. Ниже приведена схема механизмов, катализируемых основанием, нуклеофилом. Здесь В – основание, EWG – электроноакцепторная группа (перепечатано из работы [23] с разрешением American Chemical Society).



ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022

Как показано выше, реакция присоединения Михаэля включает использование каталитических количеств основания (например, амина) для облегчения реакции между тиолом и электронодефицитной винильной группой с образованием продукта присоединения тиоэфира. Обычно путь реакции выглядит следующим образом: в присутствии общего основания, такого как триэтиламин, протон отделяется от тиола с образованием тиолат-аниона вместе с сопряженной кислотой. Тиолат-анион является сильным нуклеофилом, инициирующим присоединение аниона через электронодефицитный бета-углеродный атом соединения с двойной связью с образованием промежуточного углерод-центрированного аниона, который, будучи сильным основанием, отрывает водород от сопряженной кислоты и дает в качестве продукта тиоэфир [24].

Исследования [13, 25] установили, что, хотя и основание, и нуклеофил способны успешно катализировать реакцию присоединения тиол-Михаэля, фосфины ускоряют присоединение тиол-Михаэля к метакрилатам с минимальными побочными реакциями, и по сравнению с основанием нуклеофильные фосфины катализируют реакцию намного быстрее и эффективнее. Сам нуклеофил не катализирует реакцию; вместо этого он реагирует с электроно-дефицитной связью C=C с образованием сильного основания.

В зависимости от того, какие комбинации мономеров используются в той или иной тиол-ен "клик-реакции" возможно формирование различных структур. Так, взаимодействие монофункциональных мономеров приводит к образованию только одиночных аддуктов, тогда как бифункциональные мономеры могут образовывать линейные полимеры. Использование мономеров с функциональностью больше двух ведет к формированию полимерных сеток [26]. Соответственно образование тиол-ен полимеров достижимо двумя способами: радикальной тиол-ен "клик" полимеризацией мономеров и постмодификацией уже существующей полимерной цепи, так называемого макромономера, тиол-ен "кликреакцией" [27].

Первые наблюдения полимеризации за счет тиол-ен присоединения были опубликованы von Braun и Murjahn [28], которые получили нелетучий продукт при попытке синтеза пропен-2тиола-1. Радикальная тиол-ен полимеризация это ступенчатый процесс, для которого желательно эквимольное соотношение тиольных и непредельных функциональных групп 1 : 1 во избежание протекания побочных реакций [29]. Радикальная полимеризация состоит из нескольких стадий: инициирования, роста цепи и обрыва, а также стадии передачи цепи:



(Перепечатано из работы [22] с разрешения John Wiley and Sons.)

Сначала образуются тиильные радикалы за счет разложения тиола, которое может быть фото- или термоинициировано, с участием инициаторов или без них. Далее тиильный радикал атакует двойную связь и присоединяется к олефину. Наконец, происходит передача цепи, и неспаренный электрон от углеродно-центрированного радикала переносится на другую тиольную группу, тем самым генерируя новый тиильный радикал, что повторно запускает цикл. Обрыв цепи осуществляется путем рекомбинации радикалов [30–32].

Кинетика полимеризации относительно проста на протяжении большей части процесса, так как ММ в данной системе растет медленно. Лимитирующая стадия тиол-ен полимеризации определяется отношением константы скорости роста цепи k_p к константе передачи цепи k_{nu} , т.е.

 $k_{\rm p}/k_{\rm mi}$. Можно выделить три случая влияния данного соотношения: константы скорости двух стадий приблизительно равны $k_{\rm nu} \approx k_{\rm p}$, медленная передача цепи с $k_{\rm nu} \ll k_{\rm p}$ и медленный рост цепи с $k_{\text{пи}} \gg k_{\text{p}}$. Так, N.B. Cramer с сотрудниками [26] обнаружили, что передача цепи является лимитирующей стадией при идеальной ступенчатой тиолен реакции, где отсутствует гомополимеризация. В таком случае углеродно-центрированный радикал всегда переносится на тиольный фрагмент. Использование нескольких типов непредельных функциональных групп и/или непредельных групп, склонных к гомополимеризации (таких как акрилаты и метакрилаты), приводит к дополнительной стадии гомополимеризационного роста цепи [33]. При этом углерод-центрированный радикал гомополимеризуется с другой непредельной функциональной группой, образуя продукт гомополимеризационного роста цепи и другой углерод-центрированный радикал.

Один из важнейших факторов, влияющих на кинетику полимеризации, — химическое строение используемых мономеров. Существует большое количество различных типов непредельных функциональных групп, которые можно использовать в тиол-ен полимеризации. В работе [12] была предложена приблизительная последовательность изменения реакционной способности непредельных соединений: норборнен > виниловый эфир > пропенил > алкен ≈ этенилат > N-виниламиды > аллиловый эфир ~ аллилтриазин ~ ~ аллилизоцианурат > акрилат > ненасыщенный сложный эфир > N-замещенный малеимид > акрилонитрил ~ метакрилат > стирол > сопряженные диены.

Реакционная способность непредельных соединений за некоторым исключением снижается с уменьшением электронной плотности углеродуглеродной двойной связи. Норборнен, метакрилат, стирол и сопряженные диены не подчиняются общей закономерности. Скорость свободнорадикального присоединения тиолов к норборнену исключительно высока, поскольку добавление тиильного радикала через двойную связь значительно снимает напряженность кольца, и последующее отщепление водорода происходит быстрее. Углеродно-центрированные радикалы, которые образуются при взаимодействии тиильного радикала с углерод-углеродной связью метакрилата, стирола или сопряженного диена, очень стабильны и образуют радикалы (метакриловые, бензильные или аллильные), которые имеют низкие константы скорости отщепления водорода. Также стоит отметить, что несопряженные диены в отличие от сопряженных участвуют в тиол-ен реакциях достаточно быстро в соответствии с точным положением непредельной связи.

 ми от увеличения замещения.
 Влияние растворителя на кинетику тиол-ен полимеризации рассмотрено в работе [35]. Проведеньые исследования показали, что полярность растворителя несущественно влияет на константу скорости роста цепи, тогда как значения константы скорости передачи цепи больше зависят от свойств среды и могут быть увеличены при использовании неполярных растворителей.
 В отличие от традиционной радикальной полимеризации кислород не является ингибитором в случае тиол-ен полимеризации. В присутствии

лимеризации кислород не является ингиоитором в случае тиол-ен полимеризации. В присутствии кислорода происходят дополнительные реакции передачи цепи, кислород включается в растущие полимерные цепи в виде пероксил-радикала, который участвует в стадии передачи цепи на тиол, образуя тиильный радикал [36].

Наиболее распространенными тиолами для полимеризации являются алкилтиолы. тиолпро-

пионаты, тиолгликолаты и тиолфенолы [33]. В работе [34] было изучено влияние степени замещения тиолов на кинетику тиол-ен полимериза-

ции. В целом увеличение замещения тиола не

влияет на скорость тиол-ен реакции при типич-

ных условиях полимеризации, и для наблюдения

значительного различия в скорости реакции тре-

буются ухудшенные условия инициирования.

Так, первичный тиол реагирует наиболее быстро,

за ним следуют вторичные, а затем третичные

тиолы, что объясняется стерическими эффекта-

Далее следует остановиться на использовании макромономеров в тиол-ен реакциях. С помощью тиол-ен "клик-реакций" можно получать макромолекулярные системы сложной архитектуры, например гребнеобразные, звездообразные, дендритные полимеры [37].

В работе [38] функционализированные гребнеобразные полимеры получают введением тиольных функциональных групп в реакционноспособную основную цепь, а именно тиоглюкозы в цепь с непредельными группами. Звездообразные полимеры можно синтезировать, начиная с ядра или с лучей. Последний подход позволяет намного легче достигать этой цели. Сначала получают тиол-функциональный полимер, который затем можно легко "прикрепить" к многолучевому ядру, несущему реакционноспособные непредельные группы [39]. Тиол-ен реакцию можно использовать и для синтеза циклических полимеров [40]. Двумя основными типами синтетических методологий циклизации являются следующие: реакции с замыканием цикла и полимеризация с расширением цикла. В работе [41] α, ωмалеимидо-функциональные стереорегулярные поли (лактиды) были успешно циклизованы с использованием бифункциональных тиолов, что

служит примером реакции с замыканием цикла. Подобные реакции следует эффективно проводить при более низких концентрациях, поскольку при увеличении ММ побочные реакции ступенчатого роста будут преобладать над реакциями циклизации. В то же время полимеризация с расширением кольца позволяет получать определенные типы полимеров без осложнений в виде узлов или связанных колец. Для полимеризации с расширением цикла мономер встраивается в циклический инициатор с образованием более крупного кольца. Тиол-ен реакции также можно применять для синтеза дендритных полимеров (см. ниже).

S.P.S. Коо с соавторами [42] исследовали условия и ограничения полимер-полимерной конъюгации с помощью радикальных тиол-ен реакций. Несмотря на высокие скорость реакции и эффективность радикальных тиол-ен реакций при высоких концентрациях, сложности возникают при проведении этой реакции в условиях разбавления, которые часто необходимы для полимер-полимерной конъюгации (межцепного комплексообразования), так как полимеры характеризуются ограниченной растворимостью [43]. Были выявлены следующие закономерности: конъюгация полимера с аналогом небольшой молекулы происходит успешно, даже если для достижения высокой эффективности конъюгации необходимо использовать избыток низкомолекулярного соединения, при этом конъюгация полимера с молекулой более высокой ММ молекулярной массы менее эффективна; полимер-полимерная конъюгация зачастую не протекает, если исходные материалы используются в эквимольных соотношениях (или близких к ним). Эффективность тиол-ен взаимодействия между двумя макромолекулами снижается из-за конкурирующих реакций бимолекулярного обрыва. Если скорость обрыва близка или превышает скорости инициирования, роста и передачи цепи, конверсия будет строго ограничена, и образование побочных продуктов может быть значительным. Соответственно эффективность конъюгации и степень образования побочного продукта зависит от инициатора, непредельной группы и тиолсодержащего компонента [44].

ПРИМЕНЕНИЕ ТИОЛ-ЕН "КЛИК- ХИМИИ"

Тиол-ен "клик-химия" имеет обширную область применения, включая (но не ограничиваясь) получение биосовместимых сетчатых материалов [45], синтез блок сополимеров [44], создание деградируемых материалов [46], синтез дендримеров [47], создание новых гомогенных [48] и гибридных сетчатых структур [49], функционализированных микросфер [50] и наночастиц [51], хроматографию [52], нанопечать и литографию [53], жидкие кристаллы [54], оптические [55] и голографические материалы [56], гликополимерный синтез [38], иммобилизацию белков [57], стабилизацию/функционализацию капсул и многослойных систем [58].

Биомедицина

Группа С.N. Bowman осуществила первичные исследования в направлении деградации тиоленовых полимеров. В работе [59] изучали, в частности, разлагаемые тиол-акрилатные фотополимеры. Они представляют собой новый класс биоматериалов, особенностью которых является быстрая полимеризация в физиологических условиях при воздействии ультрафиолетового света, в присутствии фотоинициаторов или без них, и на глубине более 10 см. Эти материалы формируются in situ, и однородность их химического состава обеспечивает высокую степень контроля конечных свойств материала. В работе [46] был получен биодеградируемый гель на основе циклического ацетального мономера с реагирующей диаллильной группой и многофункциональных тиолов также методом тиол-ен фотополимеризации. J. Vandenbergh с соавторами [60, 61] занимались синтезом биодеградируемых линейных поли(β-тиоэфиров) ступенчатой тиол-ен полимеризацией из простых дитиолов и диакрилатов. Авторы [62] получали бифункциональные деградируемые 2-оксазолины тиол-ен реакцией димеркаптоацетата гликоля или 2,2'-(этилендиокси)диэтантиола и 2-бут-3'-енил-2-оксазолина или 2-дец-9'-енил-2-оксазолина. Наиболее вероятно, что деградация полимеров в упомянутых выше работах происходит за счет гидролиза сложноэфирных связей, как это было показано ранее [63, 64].

Наша группа получила деградируемые гели на основе пентаэритритолтетракис(3-меркаптопропионата) (ПЭМП) с пентаэритритолтетраакрилатом (ПЭТА) и триметилолпропантриакрилатом посредством тиол-ен "клик-реакции" [65]. Ниже показано предлагаемое строение этих гелей и схема, описывающая реакцию между ПЭТА и ПЭМП, приводящую к образованию сшитой сетки (перепечатано из работы [65] с разрешения "John Wiley and Sons").



Биодеградацию материалов изучали в различных условиях in vitro. Было установлено, что гели подвергаются очень медленной гидролитической деградации, и этот процесс не ускоряется в присутствии эстеразы. Окислительная деградация данных материалов протекает более интенсивно и в некоторых случаях приводит к полному распаду полимерной сетки на мелкие частицы.

Деструкция полимеров может быть использована при разработке материалов биомедицинского назначения для доставки малых лекарственных молекул [66], а также белковых молекул [67, 68]. Гидрогели ПЭГ, полученные в результате тиол-ен "клик-реакций", создают подходящие условия для устойчивой и локализованной доставки биоактивных малых молекул, например глюкокортикоидов [69]. Для подтверждения концепции синтетический глюкокортикоид дексаметазон был присоединен к N-концу пептида, разлагаемого матричной металлопротеиназой, который затем легко сополимеризовался в каркасы геля ПЭГ с помощью механизма тиол-ен полимеризации. Конъюгированный дексаметазон был локально изолирован до высвобождения путем расщепления пептидного линкера, инициированного секретируемыми клетками матричной металлопротеиназы, и был доступен только для поглощения локальными совместно инкапсулированными клетками. В работе [70] гидрогели на основе ПЭГ, сшитые с бычьим сывороточным альбумином, чувствительным к нейтрофильной эластазе человека, были получены путем тиол-ен фотополимеризации. Данные гидрогели показали способность к разложению при распознавании клеточного ответа на участках воспаления. Авторы продемонстрировали, что синтезированный гидрогель можно использовать в качестве платформы для доставки белковых лекарств, и, возможно он также подходит для контролируемого высвобождения многих других гидрофильных лекарств, чтобы избежать их денатурации из-за гидрофобного взаимодействия в организме. Бычий сывороточный альбумин поместили в полимерную матрицу данного материала, и он выборочно высвобождался при воздействии нейтрофильной эластазы человека.

Следует уделить внимание еще одному биомедицинскому применению тиол-ен "клик" химии, такому как создание материалов для культивирования клеток [71]. Разработка имитаторов внеклеточного матрикса приобрела популярность как способ создания легко настраиваемых материалов, которые напоминают естественную среду вокруг клеток [72]. В работе [73] сополимерные прекурсоры гидрогеля на основе акрилата метоксиполиэтиленгликоля, Цис-Арг-Гли-Асп-Сер, 5-норборнен-2-метиламина были синтезированы с использованием комбинации RAFT-полимеризации, пост-полимеризационного аминолиза и тиол-ен "клик-реакций". Прекурсор был сшит в видимом свете тиол-ен "клик-реакцией" с использованием эозина-Ү в качестве катализатора, как более щадящей методикой фотосшивки по отношению к клеткам, чем УФ-облучение. Наконец, применение этих гидрогелей в 3D-культурах клеток было продемонстрировано с использованием клеток аденокарциномы протоков поджелудочной железы.

Такие платформы очень удобны для изучения роста, морфогенеза, лекарственной устойчивости и экспрессии маркеров раковых стволовых клеток в клетках аденокарциномы протоков поджелудочной железы в 3D-культурах клеток, как в работе [74]. Авторы синтезировали десмоплазийимитирующие гидрогели, т.е. гидрофильные полимерные материалы, способные имитировать опухолевые ниши, путем сшивания полиэтиленгликоля-тетра-норборнена с пептидным субстратом с *бис*-цистеиновыми концевыми группами посредством тиол-ен полимеризации. Пептидный сшивающий агент обладает высокой специфичностью в отношении матричной металлопротеиназы мембранного типа. В работах [75-77] стратегия тиол-ен "клик-реакций" применяется для получения гидрогелей, используемых при инкапсулировании клеток. Авторы [77] получили гидрогели на основе метакрилированной гиалуроновой кислоты и мульти-тиол-функционализированного цвиттер-ионного сополимера на основе поли(карбоксибетаинметакрилата) и N,N'бис-(акрилоил)цистамина в физиологических условиях без присутствия какого-либо катализатора и УФ-излучения. Благодаря превосходным противообрастающим свойствам цвиттер-ионного компонента гидрогели продемонстрировали устойчивость к адсорбции белков и антиклеточную адгезию. Результаты также свидетельствуют о регулируемой деградации полученных гидрогелей. В работе [78] были получены гидрогелевые каркасы для тканевой инженерии на основе функционализированного полиэтиленгликоля. бис-(ангидрида аллилпропионовой кислоты) (БАПА), 3-меркаптопропионовой кислоты и *n*-толуолсульфоновой кислоты. Ниже показано формирование сетки МоДПЭГ (модульный, разлагаемый ПЭГ) посредством сшивания ПЭГ-БАПА и ПЭГ-SH (перепечатано из работы [78] с разрешением "John Wiley and Sons").



Наряду с обычными гидрогелями методом тиол-ен "клик-химии" можно получать различные микро- и наногели [79, 80]. Даже если макромасштабные гидрогели можно вводить и отверждать in situ [81, 82], их применение все еще в значительной степени ограничено из-за пониженной проницаемости биологически значимых макромолекул. Эти недостатки можно преодолеть используя микро- или наночастицы гидрогеля или микро- и наногели [83]. Авторы [84] синтезировали фотодеградируемые микрочастицы со средним диаметром 22 мкм методом обратной суспензионной полимеризации. В работе [85] тиол-ен фото-клик-реакцией были получены микрогели на основе ПЭГ через три различные системы двухфазной суспензионной полимеризации жидкость—жидкость. В одной из систем были использованы гексан в качестве органической фазы и 1% Спан-80/Твин-80 (1 : 3) в качестве ПАВ. Водный преполимерный раствор состоял из 10 мас. % макромера ПЭГ-тетра-нонборнен (ПЭГ-4-НБ), сшивающего агента дитиотреитол в стехиометрическом соотношении к нонборненовым группам и фотоинициатора Эозин-Ү. Обратную суспензию вода-в-масле готовили путем встряхивания двухфазной системы, а сшивание геля происходило под воздействием видимого света в течение 30 с:



(Перепечатано из работы [85] с разрешением "John Wiley and Sons".)

Были сформированы полидисперсные тиолен микрогели (10—130 мкм) со средним диаметром 70 \pm 3 мкм. Также в данной работе были успешно получены двуслойные микрогели, которые являются достаточно перспективными материалами в области биомедицины.

В последние годы множество полимерных наноносителей, таких как наногели, наночастицы, нанокапсулы, дендримеры и полимерные мицеллы, широко исследуются в качестве потенциальных систем доставки лекарств [86]. В работе [87] были получены рН-чувствительные наногели с орто-сложноэфирными связями на основе диакриламида сложного ортоэфира, пентаэритритол тетра(3-меркаптопропионата) и метоксилполиэтиленгликоль акрилата. В работе [88] тиол-ен сополимеризацией пентаэритритолтетра(3-меркаптопропионата), диакрилата полиэтиленгликоля, акрилата метоксилполиэтиленгликоля и Nакрилоил-3-аминофенилбороновой кислоты был получен новый чувствительный к глюкозе наногель. О глюкозочувствительности материалов на основе фенилбороновой кислоты упоминается также в других источниках [89-91].

А. Storha с соавторами [51] описали синтез тиолированных и акрилированных функциональных наночастиц из пентаэритритолтетракис(3-меркаптопропионата) и пентаэритритолтетраакрилата методом тиол-ен "клик-химии как попытку получить тиолированные наноносители со способностью к набуханию в органических растворителях для их последующей загрузки физиологически-активными веществами. Этот синтез был предпринят как альтернатива ранее полученным тиолированным кремнийсодержащим наночастицам на основе 3-меркаптопропилтриметоксисилана [92–94]. Тиолированные наночастицы были мукоадгезивными аналогично тиолсодержащим полимерам, которые широко применяются при разработке новых лекарственных форм для трансмукозальной доставки лекарств [95].

В работе [96] тиол-ен "клик-реакция" была использована в ходе синтеза наночастиц, чувствительных к окислению. Ниже приведена схема метода получения сшитых наночастиц полипропиленсульфида. Сшивки основаны на сульфонах (частицы А), 50 : 50 сульфонах/дисульфидах (частицы В) или дисульфидах (частицы С) (перепечатано из работы [96] с разрешением "International Union of Pure and Applied Chemistry").

КАЗЫБАЕВА и др.



Такие наночастицы были получены эмульсионной полимеризацией пропиленсульфида с раскрытием цикла при использовании тетрафункционального инициатора. Результатом полимеризации является полипропилен сульфид с активными тиолат-ионами на концах растущих цепей. Полимеризация обрывалась путем введения дивинилсульфона, что приводило к сшиванию образующихся крестообразных макромолекул и формированию эластичных наночастиц. Данные наночастицы проявляли гидрофобную природу в водных дисперсиях, но при их контакте с окислителями (например, пероксидом водорода), превращались в гидрофильные частицы. Авторами обсуждаются возможности применения таких наночастиц для доставки лекарств при лечении воспалительных процессов.

В работах [97, 98] тиол-ен реакции использовали для получения флуоресцентно-меченых наночастиц, а также для их функционализации короткоцепными поли(2-оксазолинами). Тиолированные наночастицы на основе 3-меркаптопропилтриметоксисилана метили флуоресцеин-О-метакрилатом и Alexa 546 с концевым малеимидом или BODIPY TMR C5 малеимидом. Флуоресцентный краситель прикреплялся к наночастицам посредством тиол-ен "клик-реакции". Модификацию поверхности наночастиц поли(2оксазолинами) осуществляли посредством взаимо-

щими непредельную (алкин) концевую группу. Авторы [99] сообщают о "клик-синтезе" биоразлагаемых наночастиц и нанокапсул посредством УФ-индуцированного тиол-ен сшивания полимеров-прекурсоров на основе полилактида в прозрачных миниэмульсиях. В работе [100] показано, что резорцинарентиол-кавитанд может образовывать полые полимерные нанокапсулы разной толшины и жесткости с различными алкенами реакцией тиол-ен "клик-химии". Также стоит отметить потенциал данного синтеза нанокапсул для применения их в качестве нанореакторов и в наномедицине. Авторы [101] синтезировали нанокапсулы сшитого полимера с цвиттер-ионными внешними оболочками УФ-индуцированной тиол-ен "клик-реакцией" между дитиольным сшивающим агентом и гидрофобным аллилфункционализированным блоком сополимера в периферийной области масляных нанокапель в миниэмульсии. Полученные нанокапсулы имели средний гидродинамический диаметр 136 нм. Нанокапсулы обладают такими важными биомедицинскими характеристиками, как биоразлагаемость, биосовместимость и высокая коллоидная стабильность, что делает их достаточно привлекательными материалами для диагностики рака.

В работе [102] полиаллильные карбоксилановые дендримеры третьего поколения были модифицированы объемными тиолами фотоинициируемым тиол-ен присоединением. В работе [47] стратегия дивергентного роста в комбинации с тиол-ен "клик-химией" и традиционных реакций этерификации были использованы для получения дендримеров четвертого поколения. Ниже показана схема синтеза дендримера с использованием тиол-ен "клик-химии". (Перепечатано из работы [47] с разрешения American Chemical Society.)





Отсутствие растворителя, комнатная температура, облучение УФ-светом были основными условиями тиол-ен "клик-реакции". Дендримеры были впоследствии функционализированы фрагментами тиогликолевой кислоты, 4-(пирен-1-ил)-бутил-2-меркаптоацетата и 9-флуоренилметоксикарбонил цистеина. Авторы [103] предложили ускоренный синтез серии дендримеров пятого поколения на основе 2,2-бис-(гидроксиметил)пропионовой кислоты комбинацией тиолен "клик-реакций" и реакций этерификации с использованием библиотеки сменных модульных мономеров AB2/CD2 всего за пять стадий, исключив необходимость в выполнении стадий защиты/снятия защиты. В работе [104] также была разработана эффективная стратегия ортогонального связывания для получения многофункциональных дендримеров с использованием углеводных строительных блоков, основанная на сочетании тиол-ен и SN2 реакций. В исследованиях поверхностного плазмонного резонанса дендример, покрытый β-D-галактопиранозидом, проявлял нМ связывающую аффинность с бактериальным лектином, экстрагированным из Pseudomonas aeruginosa.

В работе [105] статистические и блок-сополимеры на основе поли(2-гидроксиэтилметакрилата) и поли[олиго-(этиленгликоль) метилэфирметакрилата] были модифицированы пент-4-еновым ангидридом для получения полимеров с боковой винильной группой. Последующая конъюгация с цис-диамминдихлороплатиной приводит к образованию полимеров с подвешенными платиносодержащими физиологически-активными веществами. Гидрофобность препарата придала блок-сополимерам амфифильный характер. что привело к образованию мицелл. Авторы [106] синтезировали ряд биоразлагаемых полиэфиров с несколькими боковыми меркапто-группами поликонденсацией в расплаве диол полиэтиленгликоля, 1,4-бутандиола и меркаптоянтарной кислоты в присутствии трифторметансульфоната скандия [Sc(OTf)₃] в качестве катализатора. Стоит отметить, что недеградируемые тиол-ен "кликполимеры" перспективны в биомедицине в качестве стоматологических реставрационных композитов благодаря некоторым характеристикам,

таким как быстрая скорость полимеризации, высокая конверсия функциональных групп и снижение усадочного напряжения при полимеризации [107, 108]. В работе [109] олигомеры, функционализированные тиолами, были образованы посредством реакций присоединения Михаэля с использованием синтезированных мономеров *тетра-*(2-меркаптоэтил) силана и дивинилсульфона. Затем полученные олигомеры фотополимеризовали с эквимольным количеством двойных связей триметилпропандиаллилового эфира.

Протеомика и функционализация белков

Принципы тиол-ен "клик-химии" широко применяются при изучении белков [110]. Одним из перспективных направлений в этой области является создание ферментных реакторов [111-113], которые имеют большой потенциал для наблюдения за перевариванием белков в реальном времени и экспресс-анализе. Так, авторы [113] получили реактор с иммобилизованным ферментом на основе органического монолита триметилолпропантриметакрилата тиол-ен "клик-реакцией". В работе [114] монолитные колонки на основе тетраметоксисилана и винилтриметоксисилана, функционализированные октадецилом, были адаптированы для протеомного анализа с использованием капиллярной жидкостной хроматографии и массспектрометрии. Функционализация монолитных колонок была проведена тиол-ен "клик-реакцией" винильных групп с 1-октадекантиолом, 3-меркапто-1-пропансульфонатом натрия и 2,2α-(этилендиокси)диэтантиол/винилфосфоновой кислотой соответственно. Было обнаружено, что полученная монолитная колонка 37 см в длину и 75 мм в диаметре может идентифицировать 3918 уникальных пептидов и 1067 уникальных белков. Функционализация самих белков также может быть осуществлена с помощью тиол-ен "клик-реакций" [115], а именно, модификация ПЭГ некоторых белков за счет взаимодействия их тиольных групп с малеимидами [116], гликозилирование белков с образованием гликопротеинов [117, 118], полимер-протеин конъюгация [119, 120] и т.д. Все эти реакции являются частными примерами образования сополимеров, например в работе [121] один из полимеров был винил-терминирован, а второй имел свободные SH-группы, тогда как в работе [122] бисмалеимид, 1,8-бис-малеимидодиэтиленгликоль, был использован для соединения RAFT-полимеризованного термочувствительного поли (N-изопропилакриламида) и овальбумина двумя последовательными тиол-ен реакциями.

Распознавание и разделение веществ

Хроматография — наиболее широко используемый метод разделения в химических лабораториях, он используется для анализа, выделения и очистки соединений. В создании хроматографических и экстракционных материалов [52] часто применяются методы тиол-ен "клик-химии", а именно для приготовления монолитных колонок [123, 124], стационарных фаз [125-128], сорбентов [129, 130]. Например, в работе [126] тиол-ен "клик-реакции" были применены для иммобилизации полиакриламида на алкенил-модифицированном диоксиде кремния при получения новой стационарной фазы для гидрофильной жидкостной хроматографии. Ряд типичных полярных соединений использовали для оценки ее хроматографических характеристик, а нуклеозиды и олигосахариды были выбраны для изучения потенциального применения при разделении полярных соединений.

Материалы для обнаружения других веществ, в том числе и ионов металлов [131, 132], также можно получать с использованием тиол-ен "клик-химии". Загрязнение природных вод тяжелыми металлами остается нерешенной экологической проблемой, требующей развития технологий очистки. В статье [133] предложена разработка новой биогубки для адсорбции тяжелых металлов. Биогубка представлена альгинатной биополимерной сеткой, инкапсулированной восстановленным оксидом графена, модифицированным наночастицами оксида железа, и ковалентно присоединенными молекулами мультитиола (пентаэритритолтетракисмеркаптопропионата) с использованием фотоинициированной тиол-ен "клик-реакции". Графеновая биогубка с SH-функционализацией превзошла опубликованные в литературе адсорбенты ионов тяжелых металлов (Cu, Co, Pb и Cd) в морской воде.

Работа [134] сообщает о тиол-ен "клик-синтезе" нового магнитного мезопористого композита диоксид кремния—хитозан для селективного улавливания Hg (II) и высокой каталитической активности отработанного Hg (II) адсорбента.

Очистка выбросов

Быстрая и эффективная ликвидация утечки или выбросов органических соединений, таких как нефть и другие масла, является одной из приоритетных экологических проблем. В последнее время использование трехмерных (3D) пористых материалов, обладающих супергидрофобностью и высокой пористостью, рассматривается как потенциально эффективный метод удаления нефти. Благодаря сродству к маслу и водоотталкивающим свойствам эти специальные трехмерные материалы могут избирательно поглощать масла из воды. В работе [135] для удаления масел были разработаны супергидрофобные меламиновые губки с использованием методов тиол-ен "клик химии". Материал получали в две стадии: формиро-

Nº 1

2022

вание слоя тиольных групп реакцией меркаптосиланов со вторичными аминогруппами на поверхности меламиновой губки и последующее взаимодействие этих групп с длинноцепочечными метакрилатами для придания супергидрофобности. Подобные губки также были получены на основе целлюлозы и полиуретана в работах [136, 137].

В последнее время мембранная технология привлекает к себе особенный интерес при очистке нефтесодержащих сточных вод. Причиной стали высокая эффективность разделения, низкое энергопотребление и экономичные производственные процессы. В частности, мембранные технологии открывают путь к эффективному отделению эмульсий от воды. Несмотря на эти преимущества мембранной технологии, используемые полимерные мембраны имеют некоторые недостатки. Например, они легко загрязняются или даже забиваются масляными веществами в процессе фильтрации, что приводит к значительному сокрашению срока службы мембран. Олин из эффективных путей улучшения противообрастающих свойств мембраны - гидрофильная модификация. В работах [138, 139] описана высокогидрофильная полиакрилонитрильная мембрана и ее модификация, разработанная с помощью тиол-ен "клик-химии". Эффективность разделения нескольких видов эмульсий "масло в воде" лостигает 99.9%.

Получение супергидрофобных покрытий

Супергидрофобные материалы могут быть представлены не только в виде губок и мембран, также супергидрофобные покрытия можно наносить на различные поверхности. В последние годы очень популярным стало нанесение супергидрофобных покрытий на стекло, бумагу, дерево, металл и ткани. В работах [130, 141] были получены супергидрофобные хлопчатобумажные ткани с использованием тиол-ен "клик-химии". Х. Chen с сотрудниками провели реакцию между винилтриметоксисиланом и меркаптаном в ультрафиолетовом свете с образованием гидрофобного реагента, который затем гидролизовали в соответствующих условиях [141]. Супергидрофобность достигается обезвоживанием гидролизованного продукта и конденсацией с помощью хлопчатобумажной ткани при высоких температурах. Контактный угол смачивания данных поверхностей водой составлял 159°, а угол скольжения 7.2°.

Создание адгезивных материалов

Помимо использования тиол-ен "клик-химии" для создания и модификации материалов, такие реакции могут обеспечивать усиленную способность полимеров к адгезии по отношению к биологическим поверхностям. Так, в ряде работ последних лет была показана усиленная адгезивность полимеров функционализированных акрилоильными [142-144], метакрилоильными [145, 146] и малеимидными [149, 150] группами по отношению к слизистым поверхностям человека и животных. Данная способность обусловлена возможностью образования ковалентных связей между материалами, содержащими непредельные группы и муцинами, содержащими тиольные группы и присутствующими на поверхности слизистых мембран. Важно отметить, что такие "клик-реакции" происходят довольно быстро при физиологических условиях. Это дает возможность использования полимеров и коллоидных частиц с поверхностными непредельными группами в качестве био- и мукоадгезивных носителей лекарственных веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы надеемся, что настояший обзор дал некоторое представление о принципах и применении тиол-ен "клик-химии", поскольку данный метод в последние годы получил широкое распространение в разнообразных областях науки и техники. Значительный вклад был внесен в создание материалов биомедицинского назначения, чему мы посвятили большую часть обзора. Кроме того, тиол-ен "клик-химия" является отличным инструментом для создания материалов самого различного назначения. Так, с его помощью получают хроматографические и экстракционные материалы, супергидрофобные материалы для ликвидации выбросов органических соединений. Исследования с использованием тиол-ен "кликхимии" продолжают набирать обороты, а значит, впереди будет еще множество разработок прикладного характера.

Авторы благодарят Министерство образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку при работе над обзором (грант номер АРО8052780).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 11. P. 2004.
- Li P.-Z., Wang X.-J., Zhao Y. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 484.
- Gregoritza M., Brandl F.P. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2015. V. 97. P. 438.
- 4. *Štrukil V.* // Beilstein J. Org. Chem. 2017. V. 13. P. 1828.
- 5. Ulrich S., Boturyn D., Marra A., Renaudet O., Dumy P. // Eur. J. A. 2014. V. 20. № 1. P. 34.
- *Mirjafari A.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 24. P. 2944.
- Guzmán D., Ramis X., Fernández-Francos X., De la Flor S., Serra A. // Prog. Org. Coatings. 2018. V. 114. P. 259.

- 8. *Kolb H.C., Van Nieuwenhze M.S., Sharpless K.B.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 8. P. 2483.
- Kolb H.C., Sharpless K.B. // Drug Discov. Today. 2003. V. 8. № 24. P. 1128.
- Svidchenko E.A., Tarasenkov A.N., Surin N.M., Aisin R.R., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 275.
- Posner T. // Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft. 1905. V. 38. № 1. P. 646.
- 12. *Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T. //* J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 21. P. 5301.
- 13. *Chan J.W., Hoyle C.E., Lowe A.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 16. P. 5751.
- 14. *Chan J.W., Yu B., Hoyle C.E., Lowe A.B.* // Chem. Commun. 2008. № 40. P. 4959.
- Kakwere H., Perrier S. // J. Am. Chem. Soc. 2009.
 V. 131. № 5. P. 1889.
- 16. *Krishnaveni N.S., Surendra K., Rao K.R.* // Chem. Commun. 2005. № 5. P. 669.
- Mayo F.R., Walling C. // J. Org. Chem. 1940. V. 27. № 2. P. 351.
- Knuth C., Bavley A., Lazier W.A. // J. Org. Chem. 1954.
 V. 19. № 5. P. 845.
- Griesbaum K. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1970. V. 9. № 4. P. 273.
- Voronkov M.G., Deryagina E.N. // Russ. Chem. Rev. 1990. V. 59. № 8. P. 778.
- Sinha A.K., Equbal D. // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8. № 1. P. 32.
- Hoyle C.E., Bowman C.N. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 9. P. 1540.
- 23. Xi W., Wang C., Kloxin C.J., Bowman C.N. // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 7. P. 811.
- Nair D.P., Podgórski M., Chatani S., Gong T., Xi W., Fenoli C.R., Bowman C.N. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 724.
- 25. *Liu M., Tan B.H., Burford R.P., Lowe A.B.* // Polym. Chem. 2013. V. 4. № 11. P. 3300.
- 26. Cramer N.B., Davies T., O'Brien A.K., Bowman C.N. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 12. P. 4631.
- 27. Smith A.D., Tennyson A.G., Smith R.C. // Sustain. Chem. 2020. V. 1. № 3. P. 209.
- von Braun J., Murjahn R. // Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft. A, B. 1926. V. 59. № 6. P. 1202.
- Morgan C.R., Magnotta F., Ketley A.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 3. P. 627.
- Cramer N.B., Scott J.P., Bowman C.N. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5361.
- Cramer N.B., Reddy S.K., O'Brien A.K., Bowman C.N. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 7964.
- Cook W.D., Chen F., Pattison D.W., Hopson P., Beaujon M. // Polym. Int. 2007. V. 56. № 12. P. 1572.
- Cramer N.B., Bowman C.N. // Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science. The Royal Society of Chemistry. 2013. № 6. P. 1.
- Long K.F., Bongiardina N.J., Mayordomo P., Olin M.J., Ortega A.D., Bowman C.N. // Macromolecules. 2020. V. 53. № 14. P. 5805.

- 35. *Munar I., Flndlk V., Degirmenci I., Aviyente V. //* J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 13. P. 2580.
- 36. *O'Brien A.K., Cramer N.B., Bowman C.N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 6. P. 2007.
- Geng Z., Shin J.J., Xi Y., Hawker C.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2021. V. 59. № 11. P. 963.
- Chen G., Amajjahe S., Stenzel M.H. // Chem. Commun. 2009. № 10. P. 1198.
- 39. *Chan J.W., Yu B., Hoyle C.E., Lowe A.B.* // Polymer (Guildf). 2009. V. 50. № 14. P. 3158.
- 40. *Jia Z., Monteiro M.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. № 11. P. 2085.
- 41. Stanford M.J., Pflughaupt R.L., Dove A.P. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 16. P. 6538.
- Koo S.P.S., Stamenović M.M., Prasath R.A., Inglis A.J., Du Prez F.E., Barner-Kowollik C., Van Camp W., Junker T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. № 8. P. 1699.
- 43. Derboven P., D'Hooge D.R., Stamenovic M.M., Espeel P., Marin G.B., Du Prez F.E., Reyniers M.F. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 5. P. 1732.
- 44. Fairbanks B.D., Love D.M., Bowman C.N. // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 18. P. 1.
- 45. *Machado T.O., Sayer C., Araujo P.H.H.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 86. P. 200.
- 46. Wang K., Lu J., Yin R., Chen L., Du S., Jiang Y., Yu Q. // Mater. Sci. Eng. C. 2013. V. 33. № 3. P. 1261.
- 47. Killops K.L., Campos L.M., Hawker C.J. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 15. P. 5062.
- Li Q., Zhou H., Hoyle C.E. // Polymer (Guildf). 2009.
 V. 50. № 10. P. 2237.
- 49. Sangermano M., Colucci G., Fragale M., Rizza G. // React. Funct. Polym. 2009. V. 69. № 9. P. 719.
- 50. Yang X., Zhu L.-W., Wan L.-S., Zhang J., Xu Z.-K. // J. Mater. Res. 2013. V. 28. № 4. P. 642.
- Štorha A., Mun E.A., Khutoryanskiy V.V. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 30. P. 12275.
- 52. *Ghamat S.N., Talebpour Z., Mehdi A. //* Trends Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 556.
- 53. Campos L.M., Meinel I., Guino R.G., Schierhorn M., Gupta N., Stucky G.D., Hawker C.J. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 19. P. 3728.
- 54. Li Y., Zhang Y., Goswami M., Vincent D., Wang L., Liu T., Li K., Keum J.K., Gao Z., Ozcan S., Gluesenkamp K.R., Rios O., Kessler M.R. // Soft Matter. 2020. V. 16. № 7. P. 1760.
- Zuo J., Liu Z., Luo C., Lin F. // Prog. Org. Coatings. 2021. V. 151. P. 106048.
- 56. Hu Y., Kowalski B.A., Mavila S., Podgórski M., Sinha J., Sullivan A.C., McLeod R.R., Bowman C.N. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 39. P. 44103.
- 57. Jonkheijm P., Weinrich D., Köhn M., Engelkamp H., Christianen P.C.M., Kuhlmann J., Maan J.C., Nüsse D., Schroeder H., Wacker R., Breinbauer R., Niemeyer C.M., Waldmann H. // Angew. Chemie Int. Ed. 2008. V. 47. № 23. P. 4421.
- 58. Connal L.A., Kinnane C.R., Zelikin A.N., Caruso F. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 4. P. 576.
- 59. *Rydholm A.E., Bowman C.N., Anseth K.S.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 22. P. 4495.

- 60. *Vandenbergh J., Ranieri K., Junkers T. //* Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 213. № 24. P. 2611.
- 61. Vandenbergh J., Peeters M., Kretschmer T., Wagner P., Junkers T. // Polymer (Guildf). 2014. P. 1.
- Luef K.P., Petit C., Ottersböck B., Oreski G., Ehrenfeld F., Grassl B., Reynaud S., Wiesbrock F. // Eur. Polym. J. The Authors, 2017. V. 88. P. 701.
- Nair L.S., Laurencin C.T. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 8–9. P. 762.
- Leja K., Lewandowicz G. // Polish J. Environ. Stud. 2010. V. 19. № 2. P. 255.
- 65. Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. // Polym. Adv. Technol. 2021. V. 32. P. 2682.
- 66. *Shih H., Lin C.C.* // Biomacromolecules. 2012. V. 13. Nº 7. P. 2003.
- 67. *Rehmann M.S., Garibian A.C., Kloxin A.M.* // Macromol Symp. 2014. V. 329. № 1. P. 58.
- McCall J.D., Anseth K.S. // Biomacromolecules. 2012.
 V. 13. № 8. P. 2410.
- 69. *Yang C., Mariner P.D., Nahreini J.N., Anseth K.S.* // J Control Release. 2012. V. 162. № 3. P. 612.
- Aimetti A.A., Machen A.J., Anseth K.S. // Biomaterials. 2009. V. 30. № 30. P. 6048.
- Sawicki L.A., Kloxin A.M. // Biomater. Sci. 2014. V. 2. № 11. P. 1612.
- Nicolas J., Magli S., Rabbachin L., Sampaolesi S., Nicotra F., Russo L. // Biomacromolecules. 2020. V. 21. № 6. P. 1968.
- Tan V.T.G., Nguyen D.H.T., Utama R.H., Kahram M., Ercole F., Quinn J.F., Whittaker M.R., Davis T.P., Justin Gooding J. // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 39. P. 6123.
- 74. Ki C.S., Lin T.Y., Korc M., Lin C.C. // Biomaterials. 2014. V. 35. № 36. P. 9668.
- *Lin C.C., Raza A., Shih H.* // Biomaterials. 2011. V. 32. № 36. P. 9685.
- Kuang L., Damayanti N.P., Jiang C., Fei X., Liu W., Narayanan N., Irudayaraj J., Campanella O., Deng M. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 5. P. 47212.
- 77. Zhang Y., Liu S., Li T., Zhang L., Azhar U., Ma J., Zhai C., Zong C., Zhang S. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 236. P. 116021.
- Lüchow M., Fortuin L., Malkoch M. // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. № 22. P. 3153.
- 79. Zhang X., Malhotra S., Molina M., Haag R. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 7. P. 1948.
- Jiang Y., Chen J., Deng C., Suuronen E.J., Zhong Z. // Biomaterials. 2014. V. 35. № 18. P. 4969.
- Christopher D. Pritchard // Biomaterials. 2011. V. 32.
 № 2. P. 587.
- 82. *Liu Y., Liu M., Zhang Y., Cao Y., Pei R.* // New J. Chem. 2020. V. 44. № 27. P. 11420.
- Oh J.K., Drumright R., Siegwart D.J., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 4. P. 448.
- Tibbitt M.W., Han B.W., Kloxin A.M., Anseth K.S. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2012. V. 100. № 7. P. 1647.
- Fraser A.K., Ki C.S., Lin C.C. // Macromol. Chem. Phys. 2014. V. 215. № 6. P. 507.
- Venditti I. // J. King Saud Univ. Sci. 2019. V. 31. № 3. P. 398.

- 87. Wang J., Wang X., Yan G., Fu S., Tang R. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 508. P. 282.
- Zhao L., Xiao C., Ding J., He P., Tang Z., Pang X., Zhuang X., Chen X. // Acta Biomater. 2013. V. 9. № 5. P. 6535.
- 89. Lacina K., Skládal P., James T.D. // Chem. Cent. J. 2014. V. 8. № 1. P. 60.
- Nurpeissova Z.A., Alimkhanova S.G., Mangazbayeva R.A., Shaikhutdinov Y.M., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. // Eur. Polym. J. 2015. V. 69. P. 132.
- 91. *Elsherif M., Hassan M.U., Yetisen A.K., Butt H. //* ACS Nano. 2018. V. 12. № 3. P. 2283.
- 92. Irmukhametova G.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 9551.
- 93. Irmukhametova G.S., Fraser B.J., Keddie J.L., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 299.
- 94. Al Mahrooqi J.H., Mun E.A., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. // Langmuir. 2018. V. 34. № 28. P. 8347.
- 95. Bernkop-Schnürch A. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. V. 57. № 11. P. 1569.
- 96. Khutoryanskiy V.V., Tirelli N. // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. P. 1703.
- 97. Mansfield E.D.H., Sillence K., Hole P., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 32. P. 13671.
- 98. Mansfield E.D.H., de la Rosa V.R., Kowalczyk R.M., Grillo I., Hoogenboom R., Sillence K., Hole P., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. // Biomater. Sci. 2016. V. 4. № 9. P. 1318.
- 99. Zou J., Hew C.C., Themistou E., Li Y., Chen C.K., Alexandridis P., Cheng C. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4274.
- 100. Balasubramanian R., Han S., Chamberlayne C. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 29. P. 11525.
- 101. Sun H., Yan L., Carter K.A., Zhang J., Caserto J.S., Lovell J.F., Wu Y., Cheng C. // Langmuir. 2019. V. 35. № 5. P. 1440.
- 102. Tarasenkov A.N., Getmanova E.V., Tatarinova E.A., Buzin I., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 9. P. 1675.
- 103. Montañez M.I., Campos L.M., Antoni P., Hed Y., Walter M.V., Krull B.T., Khan A., Hult A., Hawker C.J., Malkoch M. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 6004.
- 104. Kottari N., Chabre Y.M., Shiao T.C., Rej R., Roy R. // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 16. P. 1983.
- 105. *Huynh V.T., Chen G., Souza P. De, Stenzel M.H.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 5. P. 1738.
- 106. *Huang Y., Sun R., Luo Q., Wang Y., Zhang K., Deng X., Zhu W., Li X., Shen Z.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 1. P. 99.
- 107. Lu H., Carioscia J.A., Stansbury J.W., Bowman C.N. // Dent. Mater. 2005. V. 21. № 12. P. 1129.
- 108. *Carioscia J.A., Lu H., Stanbury J.W., Bowman C.N. //* Dent. Mater. 2005. V. 21. № 12. P. 1137.
- 109. Podgorski M., Becka E., Claudino M., Flores A., Shah P.K., Stansbury J.W., Bowman C.N. // Dent. Mater. 2015. V. 31. № 11. P. 1255.
- 110. Nolan M.D., Scanlan E.M. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 1060.

- 111. Chen Y., Wu M., Wang K., Chen B., Yao S., Zou H., Nie L. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 44. P. 7982.
- 112. Zhao X., Fan P.R., Mo C.E., Huang Y.P., Liu Z.S. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1611. P. 460618.
- 113. Fan P.R., Zhao X., Wei Z.H., Huang Y.P., Liu Z.S. // Eur. Polym. J. 2020. V. 124. P. 109456.
- 114. Liu Z., Liu J., Liu Z., Wang H., Ou J., Ye M., Zou H. // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1498. P. 29.
- 115. *Tang W., Becker M.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7013.
- 116. Porfiryeva N.N., Moustafine R.I., Khutoryanskiy V. V. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 62.
- 117. Dondoni A., Massi A., Nanni P., Roda A. // Eur. J. A. 2009. V. 15. № 43. P. 11444.
- 118. Dondoni A., Marra A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 2. P. 573.
- 119. Jones M.W., Mantovani G., Ryan S.M., Wang X., Brayden D.J., Haddleton D.M. // Chem. Commun. 2009. № 35. P. 5272.
- 120. *Slavin S., Khoshdel E., Haddleton D.M.* // Polym. Chem. 2012. V. 3. № 6. P. 1461.
- 121. Grover G.N., Alconcel S.N.S., Matsumoto N.M., Maynard H.D. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 20. P. 7657.
- 122. Li M., De P., Li H., Sumerlin B.S. // Polym. Chem. 2010. V. 1. № 6. P. 854.
- 123. Liu Z., Ou J., Zou H. // Trends Anal. Chem. 2016. V. 82. P. 89.
- 124. *Ribeiro L.F., Masini J.C., Svec F. //* Trends Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 606.
- 125. Yao X., Tan T.T.Y., Wang Y. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1326. P. 80.
- 126. Yang D., Yu D.P., Dong X.F., Shen A.J., Jin G.W., Guo Z.M., Yan J.Y., Liu M.Y., Liang X.M. // Chinese J. Anal. Chem. 2015. V. 43. № 10. P. 1439.
- 127. *Tang X., Li X., Sun Y., Xiao Y., Wang Y.* // J. Sep. Sci. 2018. V. 41. № 13. P. 2710.
- 128. Yin C., Chen W., Zhang J., Zhang M., Zhang J. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 210. P. 175.
- 129. *Chu Q., Liu Y., Jiang S., Zhu Y., Lyu H., Xie Z. //* Anal. Chim. Acta. 2021. V. 1146. P. 109.
- 130. Mompó-Roselló Ó., Vergara-Barberán M., Lerma-García M.J., Simó-Alfonso E.F., Herrero-Martínez J.M. // Microchem. J. 2021. V. 164. P. 106018.
- 131. Zuo Y., Zhang Y., Gou Z., Lin W. // Sensors Actuators B. 2019. V. 291. P. 235.

- 132. Cao J., Zuo Y., Lu H., Yang Y., Feng S. // J. Photochem. Photobiol. A 2018. V. 350. P. 152.
- 133. Yap P.L., Auyoong Y.L., Hassan K., Farivar F., Tran D.N.H., Ma J., Losic D. // Chem. Eng. J. 2020. V. 395. P. 124965.
- 134. He H., Meng X., Yue Q., Yin W., Gao Y., Fang P., Shen L. // Chem. Eng. J. 2021. V. 405. P. 126743.
- 135. Hou K., Jin Y., Chen J., Wen X., Xu S., Cheng J., Pi P. // Mater. Lett. 2017. V. 202. P. 99.
- 136. Wu Z., Li Y., Zhang L., Zhong Y., Xu H., Mao Z., Wang B., Sui X. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 33. P. 20147.
- 137. *Liang L., Dong Y., Liu Y., Meng X.* // Polymers (Basel). 2019. V. 11. № 12. P. 2072.
- 138. Shen X., Liu P., He C., Xia S., Liu J., Cheng F., Suo H., Zhao Y., Chen L. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 255. P. 117418.
- 139. *Shen X., Liu T., Xia S., Liu J., Liu P., Cheng F., He C. //* Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 46. P. 20382.
- 140. Meng G., Yan J., Wu J., Zhang W., Wang Y., Wang Q., Liu Z., Guo X. // Fibers Polym. 2020. V. 21. № 2. P. 245.
- 141. Chen X., Chu R., Xing T., Chen G. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 611. P. 125803.
- 142. *Davidovich-Pinhas M., Bianco-Peled H.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2010. V. 21. № 7. P. 2027.
- 143. Brannigan R.P., Khutoryanskiy V.V. // Colloids Surf. B. 2017. V. 155. P. 538.
- 144. Porfiryeva N.N., Nasibullin S.F., Abdullina S.G., Tukhbatullina I.K., Moustafine R.I., Khutoryanskiy V.V. // Int. J. Pharm. 2019. V. 562. P. 241.
- 145. *Kolawole O.M., Lau W.M., Khutoryanskiy V.V.* // Int. J. Pharm. 2018. V. 550. № 1. P. 123.
- 146. Agibayeva L.E., Kaldybekov D.B., Porfiryeva N.N., Garipova V.R., Mangazbayeva R.A., Moustafine R.I., Semina I.I., Mun G.A., Kudaibergenov S.E., Khutoryanskiy V.V. // Int. J. Pharm. 2020. V. 577. P. 119093.
- 147. Tonglairoum P., Brannigan R.P., Opanasopit P., Khutoryanskiy V.V. // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. № 40. P. 6581.
- 148. Shtenberg Y., Goldfeder M., Schroeder A., Bianco-Peled H. // Carbohydr. Polym. 2017. V. 175. P. 337.
- 149. Sahatsapan N., Rojanarata T., Ngawhirunpat T., Opanasopit P., Tonglairoum P. // Carbohydr. Polym. 2018. V. 202. P. 258.
- Kaldybekov D.B., Filippov S.K., Radulescu A., Khutoryanskiy V.V. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2019. V. 143. P. 24.

_____ СИНТЕЗ _____

УДК 541.64:542.954:547.584

НОВЫЕ ПОЛИЭФИРИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 5-МЕТИЛ-1,3-ФЕНИЛЕН-*БИС*-4-ОКСИФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. А. М. Орлова^{*a*,*}, А. Ю. Цегельская^{*a*}, Т. И. Колесников^{*a*}, И. Г. Абрамов^{*b*}, А. А. Кузнецов^{*a*}

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия ^b Ярославский государственный технический университет 150023 Ярославль, Московский пр., 88, Россия *e-mail: orlova_am@ispm.ru Поступила в редакцию 10.06.2021 г. После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 20.10.2021 г.

Получен новый мономер для синтеза полиимидов – диангидрид 5-метил-1,3-фенилен-*бис*-4-оксифталевой кислоты. Синтез мономера проводили в три стадии: реакцией нуклеофильного нитрозмещения 4-нитрофталнитрила с калиевой солью 5-метилрезорцина (орцина) с последующим гидролизом нитрильных групп синтезирована 5-метил-1,3-фенилен-*бис*-4-оксифталевая кислота, дегидратацией которой был получен соответствующий диангидрид. Одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсацией диангидрида 5-метил-1,3-фенилен-*бис*-4оксифталевой кислоты с рядом ароматических диаминов в расплаве бензойной кислоты синтезирована серия новых высокомолекулярных термопластичных полиэфиримидов. Значения логарифмической вязкости и средневесовой молекулярной массы полиэфиримидов лежат в пределах 0.28-1.20 дл/г и $33-114 \times 10^3$ соответственно. Полиэфиримиды растворимы в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМАА, *N*-метилпирролидоне, ДМСО и обладают пленкообразующей способностью. По результатам ДСК и широкоуглового рентгеновского рассеяния все полиэфиримиды являются полностью аморфными с температурой стеклования в диапазоне $185-307^{\circ}$ С.

DOI: 10.31857/S230811392201003X

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические полиимиды представляют собой класс полимеров с превосходными термическими, механическими и другими характеристиками, включая высокую химическую и радиационную стойкость [1-3]. Они широко применяются в авиакосмической промышленности, автомобилестроении и электронике, а также используются в качестве газоразделительных мембран, клеев и т.д. [4-6].

Как известно, уникальные свойства ПИ обусловлены достаточно высокой жесткостью их основной цепи и сильным межмолекулярным взаимодействием. Однако для большинства ПИ эти же факторы приводят к плохой растворимости в органических растворителях и высоким значениям температуры размягчения, которые вызывают сложности в их переработке. Для улучшения перерабатываемости применяют введение "шарнирных" фенилэфирных фрагментов в повторяющееся звено ПИ [8]. Эффективным подходом

явилась разработка метода синтеза бисэфирных диангидридов нуклеофильным нитрозмещением 4-нитрофталнитрилов различными бисфенолами [9]. В настоящее время имеется большое количество исследований по синтезу термопластичных и растворимых полиэфиримидов на их основе. Наиболее известным коммерческим полиэфиримидом этого ряда можно назвать "Ultem[®]1000" ("General Electric", "Sabic IP") [10]. Известно множество трудов по синтезу бисэфирных диангидридов, содержащих гидроксихиноновый (в том числе хлор-, метил- и фенил-замещенные), резорциновый [11–13], катехиновый [14], а также кардовые [4, 15] фрагменты. В ряде работ по синтезу растворимых и термопластичных полиэфиримидов описано использование 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (диангидрд Р) [13, 16], причем его сочетание с 4-ядерным диамином, содержащим в своей структуре две эфирные группы и дифенильный фрагмент, приводит к образованию частично-кристаллических полиэфиримидов [17, 18].

Цель настоящей работы — синтез нового шарнирного диангидрида с метильным заместителем в центральном ароматическом кольце, получение на его основе ряда полиэфиримидов на основе ароматических диаминов различного строения и анализ физико-химических свойств этих полиэфиримидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

5-Метил-1,3-дигидроксибензол (орцин) (97%) и 4-нитрофталонитрил (99%) использовали для синтеза диангидрида без дополнительной очистки. *м*-Фенилендиамин (*м*-ФДА, $T_{пл} = 63^{\circ}$ С), *n*-фенилендиамин (*п*-ФДА, $T_{пл} = 145^{\circ}$ С) и 4,4'-оксидианилин (ОДА, $T_{пл} = 191^{\circ}$ С) очищали сублимацией в вакууме. 1,3-Фенилен-*бис*-(4-оксианилин) (диамин Р, $T_{пл} = 118^{\circ}$ С), 2,2'-пропилидендифенилоксидианилин (диамин А, $T_{пл} = 129^{\circ}$ С), 4,4'-дианилинфлуорен (АФЛ, $T_{пл} = 238^{\circ}$ С) и 4,4'сульфонилдианилин (СДА, $T_{пл} = 176^{\circ}$ С) использовали без дополнительной очистки. Все материалы предоставлены фирмой "Aldrich".

Бензойную кислоту квалификации ч.д.а. перекристаллизовывали из смеси этанол—вода и сушили в вакууме, $T_{пл} = 122^{\circ}$ С. Диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид и *N*-метилпирролидон (**N-МП**) квалификации ч. сушили над P_2O_5 и очищали перегонкой в вакууме, температура кипения $T_{кип}$ составила 153, 165, 189 и 202°С соответственно. Диэтиловый эфир, хлороформ и тетрагидрофуран дополнительной очистке не подвергали.

Методы исследования

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурьеспектрометре "Bruker", модель "Equinox 55/S" в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Образцы готовили в виде тонких пленок толщиной 3-5 мкм. Спектры ЯМР¹H снимали на приборе "WM-250" ("Bruker Corporation") с рабочей частотой 250.13 МГц. Химические сдвиги приведены относительно SiMe₄. Термограммы ДСК в интервале температуры 20-400°С записывали на оборудовании "PerkinElmer DSC-7" при скорости нагревания 10 град/мин. Измерения ГПХ выполняли на установке "Stayer" с колонками "Phenogel" (5000-70000) с использованием ДМФА в качестве элюента, при 60°С и скорости потока 1 мл/мин. В качестве эталона применяли полистирольные стандарты с $M = (0.2 - 7.0) \times 10^4$. Обработку данных проводили при помощи программного обеспечения "МультиХром Версия 1.5Х". Определение логарифми-

капиллярного вискозиметра Уббелоде для растворов полимеров в N-МП с концентрацией 0.5 г/100 мл при 25°С. Анализ полимеров методом широкоуглового рентгеновского рассеяния выполняли на дифрактометре "Bruker AXD D8" (Германия) 40 кВ, 40 мА, $\lambda = 0.154$ нм.

Синтез диангидрида 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталевой кислоты

ческой вязкости осуществляли с применением

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносили 120 мл ДМФА, затем при перемешивании загружали 32.0 г (0.185 моля) 4-нитрофталонитрила и 11.5 г (0.09 моля) орцина. К полученному раствору приливали 33.6 г (0.20 моля) К₂CO₃ · 1.5H ₂O в 30 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 80–85°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до 5–10°C, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и водой, сушили при 70°C. Выход продукта 4,4'-(3,5-(толуилендиокси)дифталонитрила составил 29.3 г (88% от теории) – белого кристаллического порошка с $T_{пл} = 191-192°C$ (схема 1 (I)).

На втором этапе в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капилляром для ввода азота и термометром, последовательно загружали 4.9 г (0.013 моля) 4,4'-(3,5-толуилендиокси)дифталонитрила, 90 мл метанола, 11.6 г (0.208 моля) КОН, растворенного в 60 мл воды. Смесь выдерживали при перемешивании в токе азота при температуре кипения в течение 12 ч. После этого заменяли обратный холодильник на прямой и отгоняли метанол. Затем реакционную массу охлаждали и подкисляли концентрированной соляной кислотой до рН 1. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход продукта 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталевой кислоты (схема 1 (II)) составил 5.5 г (93.5% от теории) – белого кристал-лического порошка с $T_{пл} = 206 - 207^{\circ}$ С.

Далее 16.0 г (0.092 моля) 5-метил-1,3-фенилен-*бис*-4-оксифталевой кислоты кипятили в 60 мл уксусного ангидрида в течение 1 ч, раствор охлаждали до 5–10°С. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили, получая 11.92 г диангидрида 5-метил-1,3-фенилен-*бис*-4-оксифталевой кислоты (**МРДА**) – белого кристаллического порошока с $T_{пл} = 194-198^{\circ}$ С. Выход продукта составил 81.0%. Элементный анализ для $C_{23}H_{12}O_8$: рассчитано – С 66.35%, Н 2.91%; найдено – С 66.46%, Н 2.97%. ИК-спектр (КВг) см⁻¹: 1824, 1777 (С=О), 1260 (С–О–С). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 250 МГц, мод.): 8.10 (dd, 2H, H¹), 7.60 (m, 4H, H², H³), 6.95 (s, 2H, H⁴), 6.89 (s, 1H, H⁵), 2.35 (s, 3H, H⁶).

Синтез полимеров

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 9 г бензойной кислоты. После полного ее расплавления вводили 0.7161 г (0.00172 моля) диангилрила МРДА. Далее добавляли в систему 0.3444 г (0.00172 моля) 4,4'-оксидианилина. Смесь нагревали при перемешивании в течение 2 ч при 140°С в атмосфере аргона. После окончания синтеза реакционную смесь выливали на чашку Петри и охлаждали. Образующуюся твердую массу измельчали и улаляли бензойную кислоту путем ее обработки ацетоном. Далее продукт многократно промывали ацетоном, фильтровали и сушили под вакуумом при 60°С в течение 2 ч. Аналогичным образом синтезировали ряд полиэфиримидов с диаминами *м*-ФДА (1), *n*-ФДА (2), ОДА (3), диамином Р (4), диамином А (5), АФЛ (6) и СДА (7). Структуру полиимидов подтверждали методами ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии.

Полиэфиримид (1). ИК-спектр (CsI, v, см⁻¹): 2922 (С–Н), 1780, 1720 (С=О в имидном фрагменте), 1590 (С–С), 1263 (С–О–С). Спектр ЯМР ¹Н (хлороформ-d, 250 МГц, $\delta_{\rm H}$ м.д.): 7.92 (d, J = 10Hz, 2H, H¹), 7.61 (m, 2H, H²), 7.47 (m, 4H, H³, H⁴, H⁵), 7.39 (m, 2H, H⁶), 6.79 (s, 2H, H⁷), 6.68 (s, 1H, H⁸), 2.39 (s, 3H, H⁹).

Полиэфиримид (2). ИК-спектр (CsI, v, см⁻¹): 2923 (С–Н), 1784, 1721 (С=О в имидном фрагменте), 1591 (С–С), 1260 (С–О–С). Спектр ЯМР ¹Н (хлороформ-d, 250 МГц, $\delta_{\rm H}$ м.д.): 7.91 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H¹), 7.62 (m, 2H, H²), 7.50 (m, 4H, H³), 7.38 (m, 2H, H⁴), 6.80 (s, 2H, H⁵), 6.68 (s, 1H, H⁶), 2.39 (s, 3H, H⁷).

Полиэфиримид (3). ИК-спектр (CsI, v, см⁻¹): 3065 (C–H_{ar}), 2923 (C–H), 1776, 1715 (C=O в имидном фрагменте), 1591 (C–C), 1260 (C–O–C). Спектр ЯМР ¹Н (хлороформ-d, 250 МГц, $\delta_{\rm H}$ м.д.): 7.93 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H¹), 7.43 (m, 8H, H², H³, H⁴), 7.18 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H⁵), 6.80 (s, 2H, H⁶), 6.68 (s, 1H, H⁷), 2.40 (s, 3H, H⁸).

Полиэфиримид (4). ИК-спектр (CsI, v, см⁻¹): 3065, 3037, 3013 (С-Н_{аг}), 2925 (С-Н), 1780, 1721 (С=О в имидном фрагменте), 1590 (С-С).

Полиэфиримид (5). ИК-спектр (CsI, v, см⁻¹): 3070, 3041, 3020 (C–H_{ar}), 2922 (C–H), 1784, 1724 (C=O в имидном фрагменте), 1596 (C–C). Спектр ЯМР ¹Н (хлороформ-d, 250 МГц, $\delta_{\rm H}$ м.д.): 7.89 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H¹), 7.79 (d, J = 7.1 Hz, 2H, H²), 7.37 (m, 18H, H³, H⁴, H⁵), 6.80 (s, 2H, H⁶), 6.66 (s, 1H, H⁷), 2.23 (m, 3H, H⁸), 1.71 (m, 6H, H⁹).

Полиэфиримид (6). ИК-спектр (CsI, v, см⁻¹): 3067, 3037, 3016 (С– H_{ar}), 2920 (С–H), 1779, 1716 (С=О в имидном фрагменте), 1593 (С–С). Спектр ЯМР ¹H (хлороформ-d, 250 МГц, δ_{H} м.д.): 7.89 (d, J= 8.2 Hz, 2H, H¹), 7.79 (d, J= 7.1 Hz, 2H, H²), 7.37 (m, 18H, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹), 6.78 (s, 2H, H¹⁰), 6.65 (s, 1H, H¹¹), 2.37 (m, 3H, H¹²).

Полиэфиримид (7). ИК-спектр (CsI, v, см⁻¹): 3075 (С–Н_а), 2931 (С–Н), 1781, 1720 (С=О в имидном фрагменте), 1596 (С–С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный ароматический диангидрид, содержащий эфирные мостиковые связи и метильный заместитель в центральном ароматическом фрагменте (МРДА) был получен в три стадии из орцина (схема 1). Промежуточный продукт 4,4'-(3,5-(толуилендиокси)дифталонитрил (I) получали реакцией нитрозамещения из 4-нитрофталонитрила и орцина по методике [19], после чего дифталонитрил гидролизовали с образованием 5-метил-1,3-фенилен-*бис*-4-оксифталевой кислоты (II). Последующая дегидратация была проведена уксусным ангидридом с образованием конечного продукта – диангидрида МРДА:







Рис. 1. ИК-спектр диангидрида МРДА.

Химическая структура диангидрида была подтверждена методами ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии. На рис. 1 видно, что в его ИК-спектре присутствуют полосы поглошения 1780 и 1850 см⁻¹. характерные для валентных колебаний связи С=О ангидридного фрагмента. Также в спектре имеются полосы поглощения валентных колебаний связи C–O–C (1260 см⁻¹), связи C=C_{ар} (1480, 1590 см⁻¹), связи С-Н в метильном заместителе (2920 см⁻¹). В ЯМР ¹Н-спектре МРДА (рис. 2) в области слабых полей присутствуют сигналы протонов ароматического шикла, нахоляшиеся вблизи ангидридной группы в виде дублета (8.1 м.д.). Сигналы ароматических протонов вблизи эфирной мостиковой связи наблюдаются в области 7.62 м.д.; протоны центрального ароматического фрагмента дают сигналы при 6.89 и 6.95 м.д. Протоны метильного заместителя выхолят в виле синглета в области сильных полей (2.35 м.д.).

Методом одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсации [20] синтезирована серия полиэфиримидов на основе диангидрида МРДА и различных диаминов: *м*-ФДА (1), *n*-ФДА (2), ОДА (3), диамин Р (4), диамин А (5), АФЛ (6), СДА (7):





Рис. 2. Спектр ЯМР ¹Н диангидрида МРДА в ДМСО-d₆.



Рис. 3. Спектр ЯМР ¹Н полиэфиримида (2) в хлороформе-d.

Синтез полиэфиримидов (1-7) был осуществлен в расплаве бензойной кислоты при температуре 140°С в течение 2 ч при интенсивном перемешивании и продувке аргоном для эффективного удаления выделяющейся воды. Реакционная система при получении полиэфиримидов (1-6) представляла собой гомогенный раствор от начала до конца процесса. При синтезе полиэфиримида (7) с участием МРДА и диамина СДА через 10-15 мин выпадал порошкообразный продукт. Далее процесс продолжался в гетерогенной системе. Выделенные продукты представляли собой хлопья либо порошки бежевого или белого цвета. Их строение, молекулярно-массовые характеристики и термические свойства были исследованы методами ИК, ЯМР ¹Н-спектроскопии, вискозиметрии, ГПХ и ДСК.

Результаты интегрирования сигналов в ЯМР ¹Н-спектре всех полимеров соответствовали заяв-

ленной структуре повторяющегося звена. Спектр ЯМР¹Н в хлороформе-d для полиэфиримида (2), синтезированного с участием диамина *n*-ФДА, представлен на рис. 3.

На рис. 4 приведен ИК-спектр полимера, полученного на основе диангидрида МРДА и диамина АФЛ (полиэфиримид (6)). В ИК-спектрах всех синтезированных образцов присутствуют характерные полосы поглощения имидного цикла в области 1780 см⁻¹ (симметричные валентные колебания С=О), 1720 см⁻¹ (асимметричные валентные колебания С=О), 1372 см⁻¹ (валентные колебания С–N), 729 см⁻¹ (деформационные колебания С–N в имидном цикле). В области 2925 см⁻¹ наблюдаются слабоинтенсивные полосы поглощения, характерные для колебаний связи С–H метильного заместителя. Отсутствие полос поглощения, характерных для карбонила амидокис-



Рис. 4. ИК-спектр полиэфиримида (6).

лотной группы (1650–1670 см⁻¹) дает основание утверждать, что полученные продукты поликонденсации являются полностью имидизованными.

Логарифмическая вязкость полиэфиримидов (1–7), измеренная в N-МП варьировалась в диапазоне от 0.28 до 1.20 дл/г. Методом ГПХ были изучены образцы на основе диамина А (полиэфиримид (5)) и АФЛ (полиэфиримид (6)), растворимые в используемом элюенте – ДМФА (табл. 1). Средневесовые молекулярные массы M_w леат в диапазоне (33–114) × 10³ с коэффициентами полидисперсноти $M_w/M_n = 2.1-2.3$.

Таблица 1. Характеристики полиэфиримидов (1–7) на основе диангидрида МРДА

Полиэфиримид	Диамин	η _{<i>ln</i>} (N-MП, 25°С), дл/г	$T_{\rm c}$, °C
1	м-ФДА	0.49	232
2	<i>п</i> -ФДА	0.71	235
3	ОДА	1.02	217
4	Диамин Р	0.75	185
5*	Диамин А	0.56	200
6**	АФЛ	1.02	307
7	СДА	0.28	257

* $M_w = 70.5 \times 10^3$, $M_n = 33.8 \times 10^3$. ** $M_w = 114.6 \times 10^3$, $M_n = 48.4 \times 10^3$.

в ряду стандартных органических растворителей (табл. 2). Критерием служила возможность формирования раствора с концентрацией полиэфиримидов 5 мас. %. Наилучшей растворимостью из серии полимеров обладает полиэфиримид (5) на основе диамина. мостиковые группы которого придают молекуле гибкость, а объемные метильные заместители изопропилиденевого фрагмента препятствуют плотной упаковке цепей. Последний фактор, по всей вероятности, оказывает решающее влияние на растворимость полимера, поскольку полиэфиримид (4) на основе двухшарнирного диамина Р, не имеющего изопропилиденового фрагмента, растворим только в N-MП и ДМАА, как и полиэфиримид (3) на основе одношарнирного диамина ОДА. Полиэфиримид (6) на основе диамина АФЛ хорошо растворим как в хлороформе, так и в ряду амидных растворителей (табл. 2). Хотя АФЛ является "жестким" диамином, его кардовая объемная структура не дает возможности образования плотной надмолекулярной упаковки, что, в свою очередь, способствует хорошей растворимости. Полиэфиримиды (1) и (2) на основе м-ФДА и п-ФДА соответственно растворимы только в хлороформе и в N-MП. Свойства полиэфиримидов, содержащих мета-и пара-фениленовые фрагменты в диаминной компоненте, зависят от структуры используемого диангидрида. Двухшарнирный диангидрид МРДА с метильным заместителем в центральном ароматическом кольце обеспечивает растворимость в хлороформе полиэфиримидов не только с мета-

№ 1

2022

Растворимость полиэфиримидов исследована

ОРЛОВА и др.

Полиэфиримид	Диамин	Растворимость					
		Хлороформ	τγΦ	N-МП	ДМАА	ДМФА	ДМСО
1	м-ФДА	+	_	+	+/-	+/-	_
2	<i>п</i> -ФДА	+	_	+	+/-	-	_
3	ОДА	+/-	_	+	+	_	_
4	Диамин Р	+/-	_	+	+	-	_
5	Диамин А	+	+	+	+	+	_
6	АФЛ	+	_	+	+	+	+/-
7	СДА	-	_	+	_	_	_

Таблица 2. Растворимость полиэфиримидов (1-7) на основе диангидрида МРДА

Примечание. Обозначения "-", "+/-", "+" – не растворяется, частично растворяется, растворяется соответственно.

фениленовым фрагментом, дающим изгиб полимерной цепи, но и с *пара*-фениленовым фрагментом. Полиэфиримид (7) на основе серосодержащего одношарнирного СДА растворим только в N-MП. Растворимость всех полиэфиримидов в N-MП дает основание полагать, что данные полимеры могут быть переработаны через раствор.

Термические свойства синтезированных полиэфиримилов были изучены метолом ЛСК при скорости нагревания 10 град/мин (рис. 5). На термограммах ДСК присутствуют скачки теплоемкости, соответствующие расстекловыванию полиимидов в области температуры от 185 до 307°С в зависимости от химического строения диаминного фрагмента. Наибольшее значение температуры стеклования (307°С) демонстрирует полиэфиримид (6). Данный эффект увеличения температуры начала тепловой деформации для этого полиэфиримида связан с высокой жесткостью полиимидной цепи, обусловленной кардовым строением диаминного фрагмента АФЛ. Наименее высокие значения температуры стеклования демонстрируют полиэфиримид (4) на основе диамина Р (185°С) и полиэфиримид (5) на основе диамина A (200°C). Это можно объяснить наличием большого количества гибких эфирных мостиковых фрагментов, присутствующих в структуре исходных диаминов [21]. На термограммах указанных полиимидов отсутствуют эндотермические пики, характерные для процесса плавления.

Термограмма ДСК образца полиэфиримида (7), полученного с участием диамина СДА, который выпадает в процессе поликонденсации в виде порошка, представлена на рис. 6. В области значения 318°С имеется высокотемпературный пик плавления, который при втором сканировании исчезает, а появляется скачок теплоемкости в области 260°С, связанный с расстекловыванием полимера. Данный эффект можно объяснить тем, что низкомолекулярный олигоимид, выпадающий в процессе поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, при прогревании в ячейке ДСК расплавляется, происходит дальнейшая поликонденсация и образуется высокомолекулярный аморфный полимер. Таким образом, эндотермический пик соответствует не только плавлению, но и поликонденсации олигоимида. При прессовании этого образца в прессе при 350°С была получена гибкая прочная пленка. ИК-спектры продукта поликонденсации и пленки, полученной в прессе, подтверждают приведенные выше выводы. На ИК-спектре порошка МРДА-СДА (рис. 7) отношения плотностей полос поглощения в области 1720 и 1780 см⁻¹, характерных для имидной группы, практически не искажены, как и у пленки, хотя полоса поглощения, характерная для ангидридной группы, отсутствует, а в области



Рис. 5. Термограммы ДСК для полиэфиримидов (1-6).



Рис. 6. Термограммы ДСК полиэфиримида (7): *1* – исходный порошок, *2* – порошок, обработанный в термопрессе при 350°С.



Рис. 7. ИК-спектры полиэфиримида (7): 1 – исходный порошок, 2 – порошок, обработанный в термопрессе при 350°С.

1850 см⁻¹ наблюдается повышенная оптическая плотность, которая на спектре пленки ПИ не обнаружена. Кроме того, на спектре олигомера присутствует полоса валентных колебаний связи N–H аминогруппы (3500 см⁻¹) малой интенсивности. Такой спектр свидетельствует об образовании олигоимида; на спектре пленки полиэфиримидов МРДА–СДА такие полосы поглощения отсутствуют. Описанные выше факты подтверждают, что в результате поликонденсации диангидрида МРДА с диамином СДА образуется продукт в форме олигоимида, способного к увеличению молекулярной массы при нагревании.

была изучена методом широкоуглового рентгеновского рассеяния. Дифрактограммы широкоуглового рентгеновского рассеяния порошков полиэфиримидов (1–6) и пленки полиэфиримида (7) представляют собой аморфное гало без явно выраженных рефлексов кристаллической фазы (рис. 8). Результаты исследования серии полиэфиримидов, синтезированных с участием диангидрида МРДА, методами широкоуглового рентгеновского рассеяния и ДСК позволяют сделать вывод о том, что образцы являются полностью аморфными.

Фазовая морфология для полиэфиримидов (1-7)



Рис. 8. Дифрактограммы широкоуглового рентгеновского рассеяния для полиэфиримидов (1-7).

Работа выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00820), а также в рамках госзадания № 0086-2019-0007. Регистрация ИК- и ЯМР-спектров, а также термические исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Центр исследования полимеров" Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. De Abajo J., De la Campa J.G. // Prog. Polyimide Chem. I. 1999. P. 23.
- Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A. Polyimides: Thermally Stable Polymers. New York: Springer, 1987.
- 3. Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / Ed. by *S.Y. Yang.* Amsterdam: Elsevier, 2018.
- 4. *Liaw D.J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S.* // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 7. P. 907.
- Sanaeepur H., Amooghin A.E., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 91. P. 80.
- 6. https://doi.org/10.1002/pol.20210001
- Xiao Y.-H. // Chin. Chem. Lett. 2016. V. 27. № 3. P. 454.

- Hwan-Chul Y. // J. Macromol. Sci. A. 2017. V. 54. P. 97.
- 9. Takekoshi T., Wirth J.G., Heath D.R., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.J.J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 10. P. 3069.
- 10. Пат. 3983093 США. 1976.
- Hsiao S.H., Dai L.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 5. P. 665.
- 12. Yang C.P., Su Y.Y., Wen S.J., Hsiao S.H. // Polymer. 2006. V. 47. № 20. P. 7021.
- Takekoshi T. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1986.
 V. 74. № 1. P. 93.
- Eastmond G.C., Paprotny J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2140.
- 15. Damaceanu M.D., Constantin C.P., Bruma M., Begunov R.S. // Polymer. 2018. V. 151. P. 34.
- Svetlichnyi V.M., Zhukova T.I., Kudriavtsev V.V., Gubanova G.N., Yudin V.E., Leksovskii A.M. // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35. № 16. P. 1321.
- Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Gubanova G.N., Grigor'ev A.I., Sukhanova T.E., Gofman I.V., Didenko A.L., Popova E.N., Fedorova G.N., Kudryavtsev V.V. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 2. P. 148.
- Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Gubanova G.N., Didenko A.L., Sukhanova T.E., Kudryavtsev V.V., Ratner S., Marom G. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 13. P. 2873.
- Плахтинский В.В., Канинский П.С., Миронов Г.С., Абрамов И.Г., Ясинский О.А. Пат. 1509352 СССР. 1989.
- 20. *Kuznetsov A.A.* // High Perform. Polym. 2000. V. 12. № 3. P. 445.
- 21. *Tawade B.V., Kulkarni A.D., Wadgaonkar P.P.* // Polym. Int. 2015. V. 64. №. 12. P. 1770.

—— ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ——

УДК 541.64:547(315+538.141)

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

© 2022 г. Л. С. Шибряева^{*a,b,**}, Н. Д. Блинов^{*a*}, Л. Р. Люсова^{*b*}, Ю. А. Наумова^{*b*}

^а Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук 119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия ^b МИРЭА/ИТХТ — Российский технологический университет/ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова 119435 Москва, ул. Малая Пироговская, 1, стр. 5, Россия *e-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru Поступила в редакцию 22.10.2021 г. После доработки 12.11.2021 г. Принята к публикации 15.12.2021 г.

Изучены особенности структуры и процесса термодеструкции композиций из бутадиен-стирольного термоэластопласта с биодеградируемым полимером полилактидом и поверхностно-активными веществами: тетраметилендиэтилентетрамином и дистеарилдиметиламмоний хлоридом. С помощью растровой электронной микроскопии установлены особенности морфологии композиций, а методом термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии определены термические и кинетические параметры разложения компонентов композиции. Кинетические параметры термодеструкции рассчитывали с использованием моделей Freeman–Carroll, Friedmen–Ozawa, Coats– Redfern. При рассчете параметров деструкции применяли метод разделения дифференциально-термической кривой на отдельные пики, характеризующие индивидуальные компоненты. Показано, что введение полилактида и поверхностно-активных веществ в бутадиен-стирольный термоэластопласт приводит к изменению кинетики и механизма терморазложения полибутадиенового и полистирольного компонентов. Полилактид увеличивает, а поверхностно-активные вещества уменьшают максимальную скорость потери массы композиции по сравнению с индивидуальным термоэластопластом. Влияние наполнителей на кинетику термодеструкции обусловлено их межмолекулярным взаимодействием с термоэластопластом. Показано, что особенности термодеструкции наполненного бутадиен-стирольного термоэластопласта определяются локализацией полилактида в бутадиен-стирольной матрице вокруг доменов полистирола, а поверхностно-активных веществ — в полилактиде и матрице бутадиен-стирольного термоэластопласта, включая блоки полистирола.

DOI: 10.31857/S2308113922020048

введение

Проблема поиска новых биодеградируемых материалов, стойких к высокотемпературному воздействию и термодеструкции остается актуальной. Это связано прежде всего с появлением новых областей применения полимеров – в медицине, фармакологии, пищевой промышленности [1-12]. В частности, биосовместимые полимеры используют при создании материалов для изготовления медицинских изделий и оборудования. в том числе имплантатов для суставов, кровеносных сосудов, сердечных клапанов, при получении пролонгированных лекарственных форм, раневых покрытий, упаковок, диагностических инструментов и т.д. [4-9, 12]. При получении, переработке и эксплуатации биосовместимых полимеров и композиционных материалов на их основе необходимо решать проблему стабилизации таких полимерных систем [13–16].

Для изделий медицинского назначения также требуется создание материалов, обладающих термостойкостью и антибактериальными свойствами. Технологией создания такого материала является модификация поверхностного слоя полимера, из которого изготовлен медицинский инструментарий. Наиболее подходящим полимером, поверхностный слой которого может быть подвержен модификации с целью обеспечения требуемых свойств, служит бутадиен-стирольный термоэластопласт (ДСТ). Введение в эластомерную основу биоразлагаемых пластиков совместно с поверхностно-активными веществами позволяет достичь высоких антибактериальных свойств [9, 17, 18]. Введение в ДСТ наполнителей различной природы может изменить физико-химические свойства, кинетику и механизм термодеструкции термоэластопласта и изделий из него [19—21]. Использование медицинского оборудования предполагает его высокотемпературную стерилизацию, в связи с чем вопрос характера влияния наполнителей на термостабильность бутадиен-стирольной матрицы очень важен.

Анализ литературы показал существование разных и порой противоречивых сведений о характере влияния наполнителей и модификаторов на термостойкость полимерных композиций [21, 22]. Разный характер влияния наполнителей на терморазложение полимера обусловлен многими причинами. Например, присутствие модификатора может вызвать ингибирование процесса деструкции ДСТ или создать ограничения сегментарной подвижности цепей в матрице, вследствие чего уменьшится скорость разрушения композиции [22, 23].

Основными факторами, определяющими термостабильность композиции, являются ее состав, природа компонентов и структура [13–16, 19–23]. Морфология композиции в значительной степени облегчает создание материалов с заданными свойствами, а также может носить предсказательный характер. В связи с этим задача интерпретации зависимостей состав—структура—термостойкость на примере модифицированного ДСТ актуальна и имеет практическое значение.

Цель настоящей работы — установление особенностей механизма и кинетики термодеструкции композиций из бутадиен-стирольного термоэластопласта, наполненного биодеградируемым полилактидом совместно с поверхностно активными веществами, и выявление факторов, определяющих эти особенности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие соединения.

Бугадиен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30-01 производства Открытого акционерного общества "Воронежсинтезкаучук" по ТУ 38.103.267-99 в виде гранул; содержание связанного стирола в блоксополимере составляет 27—31 мас. %; показатель текучести расплава 1 г/10 мин (при 190°С, 5 кгс); содержание летучих веществ 0.5 мас. %, золы 2.0 мас. %, стабилизатора 0.2—0.5 мас. %; условная прочность при растяжении — не менее 19.6 МПа, относительное удлинение при разрыве — не менее 650%.

Полилактид (ПЛА), L-, D,L-энантиомер Ingeo Biopolymer 4032D в виде гранул, с молекулярной массой 1.7×10^5 , плотностью 1.27 г/см³, показатель текучести расплава 4 г/10 мин (при 185°С, 2.5 кгс), пределом текучести при растяжении 60 МПа, относительным удлинением при разрыве 6%, температурой плавления 170°С, степенью кристалличности 50–60%.

Тетраметилендиэтилентетрамин (ТМДЭТА, теотропин, (1,8,3,6-диэндометилен-1,3,6,8-тетраазациклодекан), циклический третичный амин, синтезируемый конденсацией этилендиамина с формальдегидом, антибактериальный агент с противовирусной активностью — желтовато-белый порошок, легко растворимый в воде, спиртах, хлороформе, $T_{пл} = 195^{\circ}$ С.

Дистеарилдиметиламмония хлорид (ДСДМАХ, талофлок (N,N-диметил-N,N-диоктадециламмония хлорид) – четвертичная соль аммония, белый порошок плотностью 0.84 г/см³, не растворимый в воде, растворимый в спиртах, кетонах, температура разложения 135°С, при хранении стабилен, в том числе в виде спиртовых растворов; катионный ПАВ, антибактериальный агент широкого спектра действия.

Композиции, содержащие ДСТ, ПЛА, ТМДЭТА и ДСДМАХ, изготавливали путем растворения компонентов в хлороформе; пленки получали испарением растворителя.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) материала проводили в Центре коллективного пользования научными приборами на базе Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана. Для испытания использовали образцы пленок размером 1 × 1 см и толщиной 100 мкм.

Процесс термодеструкции образцов изучали с помощью термогравиметрического анализа на термомикровесах TG 209 F1 Iris ("Netzsch") в динамических условиях нагревания в токе аргона. Для испытания изготавливали образцы пленок в форме диска. Навески образцов составляли 5— 8 мг, анализ изменения массы образца в зависимости от температуры проводили при скорости нагревания 20 град/мин. В случае термического разложения образцы нагревали в токе аргона при скорости потока 100 см⁻³/мин. Также были получены дифференциальные кривые (ДТГА); точность определения температур $\pm 2^{\circ}$ С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности структуры композиции

Как известно, ПЛА термодинамически несовместим с ДСТ [24], однако в образцах с невысокой концентрацией ПЛА (5–10%), полученных с помощью растворной технологии, проявляется взаимодействие компонентов ДСТ и ПЛА, при этом отмечено влияние ПЛА на структуру бутадиен-стирольного термоэластопласта. Важно отметить, что параметр растворимости ПЛА ($\delta = 20.3 (MДж/м^3)^{1/2}$) ближе к параметру растворимости полистирола, составляющего жесткие бло-

31



Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности пленок из ДСТ (а) и композиции ДСТ + 10% ПЛА (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ки ДСТ (δ = 18.2), чем к параметру растворимости эластомерной фазы полибутадиена (δ = 16.9). При испарении растворителя из раствора ДСТ/ПЛА происходит определенное распределение частиц ПЛА в матрице ДСТ. Исходя из значений параметров растворимости, можно предположить, что частицы ПЛА должны находиться в полистирольной фазе ДСТ. Но при испарении растворителя ПС переходит в стеклообразное состояние, поэтому он должен вытеснять частицы ПЛА на периферию растущего домена. Такая картина распределения обнаруживается с помощью электронной микроскопии.

Для изучения структуры исследуемых материалов на основе ДСТ был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ), где для получения изображения использовались сигналы, образованные вторичными электронами. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности пленок из ДСТ и ДСТ + 10% ПЛА. Светлые области, обладающие большей плотностью, соответствуют доменам ПС, темные – эластомерной фазе ПБ. На рис. 1 видно, что введение ПЛА в ДСТ приводит к изменению в структуре поверхности пленочного образца. На РЭМ-изображении ПЛА представлен в виде светлых колец. Такие выводы были сделаны на основании анализа электронной картины, которая постоянно изменялась, кольца находились в движении. Это связано с тем, что при взаимодействии электронов с ПЛА происходит его разложение мощной эмиссией вторичных электронов, высвечивающих области разложения. Таким образом, кольцеобразные структуры соответствуют ПЛА, который локализуется в эластомерной фазе вокруг более темных областей, соответствующих доменам ПС. Повышение контрастности снимка из-за вторичной эмиссии при разложении ПЛА не позволяет сравнить в данном случае электронную плотность ПС и ПБ. Тем не менее, если бы ПЛА находился в неупорядочном состоянии в эластомерной фазе, наблюдаемая картина не содержала бы кольцеобразных структур. Введение ТМДЭТА или ДСДМАХ от 0.5 до 2.5 мас. % существенно не влияет на характер поверхности на изображениях РЭМ.

Таким образом, данные РЭМ свидетельствуют о локализации ПЛА в массе эластомерного компонента ДСТ вокруг доменов ПС на границе ПБ-ПС.

Формальная кинетика термодеструкции композиций

Для изучения особенностей процесса термодеструкции композиций из ДСТ с наполнителями был использован метод термогравиметрического анализа. Термограммы регистрировали с помощью динамического ТГА в режиме постоянной скорости сканирования в инертной среде (аргон) и дифференциированием кривых ТГА получали ДТГА. На всех кривых ДТГА видны отчетливые пики, характеристика которых представлена ниже (пики пронумерованы в порядке повышения температуры).

Пик 1 (150–175°С) появляется только в случае, если в композиции есть ТМДЭТА. Его наличие может быть связано как с разложением ТМДЭТА на этилендиамин и формальдегид, так и с его сублимацией.

Пик 2 наблюдается в интервале температур 250–380°С в индивидуальном ПЛА и при его на-

личии в составе композиции (рис. 26-2r). Следует отметить, что температура отрыва групп >C=O в ПЛА составляет 270°С, что соответствует пику деструкции чистого ПЛА (кривая 2), поэтому пик 2 в композициях однозначно может быть отнесен к ПЛА.

Наличие пиков 3—6 на всех графиках позволяет сделать вывод об их принадлежности к ДСТ.

Пик 3 (380°С) является самым стабильным, он не смещается и почти не изменяется в разных композициях. Можно предположить, что данный пик связан с выделением стирола-мономера, причем статистически присоединенного к ПБ (который обязательно присутствует в ДСТ), и разложением стирол-бутадиенового статистического сополимера, преобладающего у границ ПСблоков макромолекул ДСТ и содержащего преимущественно структуру 1,2-ПБ.

Пик 4 (420°С) представляет собой левое плечо самого большого пика 5. Учитывая принадлежность пика 5 к структуре *транс*-1,4-ПБ (см. ниже), и то, что температура деструкции *цис*-изомеров ниже, чем *транс*-изомеров, пик 4 следует отнести к структуре *цис*-1,4-ПБ.

Пик 5 (450°С) наиболее интенсивен и потому относится к структуре 1,4-*транс*-ПБ, поскольку именно она является преобладающей в ДСТ.

Пик 6 с максимумом при 520°С соответствует разложению ПС-блоков как самых термостойких. Уширение пика от 550 к 580°С обусловлено большим количеством конкурирующих процессов разложения.

При сравнении данных ТГА/ДТГА, полученных для ДСТ, ПЛА и наполненных образцов можно отметить влияние наполнителей на положение на шкале температур пиков, отвечающих за разложение компонентов, изменение в величинах максимальных температур Т_{макс} и максимальных скоростях потери массы (dP/dT). Прежде всего из данных ТГА следует, что при введении в индивидуальный ДСТ 10% ПЛА температура 5%-ной потери массы, уменьшается с 355.55°С до 298.75°С. При этом температура 5%-ной потери массы индивидуального ПЛА составляет 327.5°С. В то же время введение в композицию ДСТ-ПЛА наполнителей ТМДЭТА и ДСДМАХ мало влияет на величину указанных температур, они равны 289.2 и 297.6°С соответственно.

На кривых ДТГА видно, что смешение ДСТ с ПЛА (рис. 2a, 2б) приводит к следующим изменениям. Пик 2, характеризующий распад индивидуального ПЛА, для смеси ДСТ–ПЛА смещается в сторону более низкой температуры (рис. 2a кривая 2' и рис. 26–2г). Его максимальная температура разложения $T_{\text{макс}}$ понижается с 355 до 290°С. Аналогичным образом во всех композициях ДСТ/ПЛА с ПАВ пик 2 ПЛА проявляется при более низкой температуре (табл. 1), 294.1 и 339.3°С для композиций ДСТ–ПЛА–ТМДЭТА и ДСТ– ПЛА–ДСДМАХ соответственно. Смещение пика 2 в низкотемпературную область указывает на ускорение начала термодеструкции полимера, по всей видимости, за счет распада компонента ПЛА. С введением ПЛА в ДСТ увеличивается интенсивность пика 5, относящегося к распаду 1,4-*mpaнс*-ПБ в ДСТ, что свидетельствует о росте максимальной скорости процесса. Также наблюдается тенденция к смещению от 525 до 510°С $T_{\text{макс}}$ пика 6, характеризующего реакции распада ПС-блоков в ДСТ.

С одной стороны, смещение пика 2 деструкции ПЛА и пика 6 ДСТ в низкотемпературную область, указывающее на ускорение деструкции может быть обусловлено взаимодействием ПЛА с блоками ПС. С другой стороны, смещение пика 2 и рост интенсивности пика 5. т.е. максимальной скорости распада, указывает на инициирование процесса деструкции ПБ продуктами распада ПЛА. Учитывая термодинамическую несовместимость ПЛА и ПС, низкотемпературное смещение пика 2, а также рост интенсивности пика 5, относящегося к связям *транс*-1,4-ПБ, примыкающим к границам ПС-блоков, можно предположить распределение частиц ПЛА в менее жесткой эластомерной фазе, а именно, в среде статистического бутадиен-стирольного сополимера у границ ПС-блоков. Такая локализация ПЛА создает благоприятные условия для инициирования распада эластомера. Этот факт подтверждают данные РЭМ, согласно которым ПЛА распределяется в ДСТ преимущественно у блоков ПС.

Введении ТМДЭТА в ДСТ приводит к появлению на кривой ДТГА (рис. 2в) пика 1, очевидно, относящегося к фазовому переходу ТМДЭТА. Появление этого пика соответствует уменьшению пиков 3–6. Интенсивность пика 3, отвечающего максимальной скорости разложения структур 1,2-ПБ в макромолекулах ДСТ, понижается с величины, характерной для чистого ДСТ, равной 0.27, до 0.18 град⁻¹ в композициях ДСТ–ПЛА, ДСТ–ПЛА–ТМДЭТА (табл. 1). В то же время она увеличивается в композиции ДСТ–ПЛА–ДСДМАХ (табл. 1) до 0.32 град⁻¹.

Максимальная скорость распада 1,4-*транс*-ПБ в ДСТ (пик 5) равна 2.8 град⁻¹ в индивидуальном ДСТ, увеличиваясь до 3.0 в композиции ДСТ/ПЛА, но уменьшается до 2.8 и 2.0 град⁻¹ в композициях ДСТ–ПЛА–ТМДЭТА и ДСТ– ПЛА–ДСДМАХ соответственно (табл. 1).

Это, по-видимому, свидетельствует о замедлении терморазложения ДСТ, проявлении стабилизирующего действия ТМДЭТА на распад связей ПБ в ДСТ. Изменения пика 2 при этом практически не заметно. Однако при добавлении ДСДМАХ (рис. 2г) происходит смещение указанного пика в сторону высоких температур, благо-



Рис. 2. Кривые ТГА (штриховые линии) и ДТГА (сплошные): а – ДСТ(*1*', пик 2) и ПЛА (*2*', пики 3–6); б – ДСТ + 10% ПЛА; в – ДСТ + 10% ПЛА + 2.5% ТМДЭТА; г – ДСТ + 10% ПЛА + 2.5% ДСДМАХ.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022

Образец	Пик	Температурный интервал пика, $T_{ m K}-T_{ m H},^{\circ}{ m C}$	Максимальная температура пика, <i>Т_{макс}</i> °С	Величина потери массы (степень превращения, соответствующая <i>T</i> _{макс}), <i>dP/dT</i>
ПЛА	2	280-425	355	100
ДСТ	3	300-421	391	10
	4	421-435	429	32
	5	435-465	450	95
	6	465-550	525	14
ДСТ + 10% ПЛА	2	229-321	290	7
	3	321-413	387	7.5
	4	413-434	429	32
	5	434-471	452	100
	6	471-560	510	15
ДСТ + 10% ПЛА + 2.5% ТМДЭТА	1	145-180	165	2
	2	203-327	294	4.8
	3	327-405	382	5
	4	411-437	429	25
	5	437-474	450	93
	6	475-580	509	15
ДСТ + 10% ПЛА + 2.5% ДСДМАХ	2	235-400	340	10
	3	367-405	385	10
	4	408-432	426	17
	5	432-472	450	68
	6	472-580	515	7

Таблица 1. Термофизические параметры деструкции наполненных композиций ДСТ, полученные из кривых ТГА и ДТГА

даря чему его интенсивность возрастает. Несмотря на то, что пик 3 почти не смещается по температуре, его интенсивность также увеличивается. При этом в системе наблюдается тенденция к уменьшению максимальной скорости распада блоков ПС (пик 6). Значение dP/dT = 0.39 в чистом ДСТ уменьшается до 0.27 град $^{-1}$ в системе с ЛСЛМАХ. Ланные изменения можно объяснить тем, что ДСДМАХ стабилизирует ПЛА, причем при повышении температуры стабилизирующее действие понижается, тем самым вызывая интенсивное начало разложения полимера: левое плечо 4 большого пика 5 стало малозаметным, а интенсивность пика 5 значительно уменьшилась. Понижение интенсивности этого пика, свидетельствующее о замедлении разложения эластомерного компонента ДСТ и может быть связано со стабилизирующим действием ДСДМАХ на ПБблоки. Предположительно, ДСДМАХ стабилизирует ПС (пик 6 становится ниже), причем ДСДМАХ, находясь и внутри блоков ПС, меняет характер деструкции и увеличивает количество реакций разложения, что проявляется в уширении пика 6 (рис. 2г). Итак, можно считать, что ДСДМАХ стабилизирует ПЛА, увеличивает температуру его разложения и стабилизирует ДСТ, понижая скорость деструкции, распределяясь как в ПБ-, так и в ПС-блоках.

Механизмы термодеструкции композиций

Анализ терморазложения композиций исходит из положения, что процесс может быть представлен следующей схемой:

$$A_{_{TB}} \rightarrow B_{_{TB}} \rightarrow C_{_{\pi e Tyq}}$$

В качестве параметров, характеризующих механизм процесса, использовали энергию активации E_a , предэкспоненциальный фактор A и показатель порядка реакции n.

Для расчета указанных параметров были применены кинетические модели [25–33], в основе которых лежит температурная зависимость скорости процесса k(T) и конверсионной составляющей $f(\alpha)$.

Скорость превращения полимера может быть представлена в виде произведения этих функций:

$$v = d\alpha/dt = k(T)f(\alpha)$$

где α — конверсия или степень изменения полимера в ходе реакции.

Для метода TГА величина α определяется уравнением

$$\alpha = \frac{m_{\tau} - m_0}{m_{\infty} - m_0},$$

в котором m_0 — начальное значение массы образца выбранного для анализа диапазона данных, m_{∞} — конечное значение массы образца выбранного диапазона данных, m_{τ} — масса образца в момент времени τ или равная отношению веса полимера, который улетучился к исходному весу, v — скорость изменения конверсии α или состава полимера за единицу времени *t*.

Разработанные на сегодняшний день методы получения кинетических параметров включают в себя анализ либо одной термограммы, полученной в условиях постоянной скорости изменения температуры образца β , либо нескольких термограмм с различными постоянными скоростями нагревания. В настоящей работе был применен неизотермический режим термодеструкции при одной постоянной скорости нагревания образца. Для расчета параметров термодеструкции изученных композиций такой подход был выбран с целью минимизирования ошибки эксперимента, обусловленной неоднородностью распределения компонентов, подверженных термовоздействию в условиях разных скоростей нагревания.

При проведении эксперимента в неизотермических условиях при постоянной скорости нагревания образца $\beta = dT/dt$ скорость изменения конверсии может быть представлена соотношением

$$d\alpha/dt = \beta d\alpha/dT = k(T)f(\alpha), \qquad (1)$$

где k(T) — температурная зависимость скорости потери массы, описывается уравнением Аррениуса

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
(2)

Здесь *Е* – эффективная энергия активации, *А* – предэкспоненциальный фактор, *R* – универсальная газовая постоянная.

Конверсионно-зависимую функцию $f(\alpha)$ для потери массы, можно представить в виде

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \tag{3}$$

соотношение (1 — α) может быть заменено на W – весовую фракцию остающуюся в ходе изменения веса на термограмме ТГА

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б

$$v = \frac{dW}{dt} = AW^{n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
(4)

или в дифференциальном виде

$$\ln v = \ln \left(-\frac{dW}{dt} \right) = \ln A + n \ln W - \frac{E}{RT}$$
(5)

В работе были использованы различные модельные методы, направленные на получение линеаризованных графиков зависимостей данных от обратных температур, для обеспечения быстрой визуальной оценки порядка реакции, ее энергии активации и предэкспоненты.

Метод Freeman–Carroll. В дифференциальной форме уравнение (5) выглядит следующим образом:

$$\Delta \ln\left(-\frac{dW}{dt}\right) = n\Delta \ln W - \left(\frac{E}{R}\right)\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$
(6)

Или в преобразованном виде:

$$\left(\frac{\Delta \ln\left(\frac{dw}{dt}\right)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}\right) = n \left(\frac{\Delta \ln W}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}\right) - \left(\frac{E}{R}\right)$$
(7)

ИЛИ

$$\left(\frac{\Delta \ln\left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \ln W}\right) = n + E \left(-\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{R\Delta \ln W}\right)$$
(8)

Отсюда вытекают две графические зависимости:

$$\left[\Delta \ln \left(\frac{dW}{dt} \right) / \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right] = f\left[\Delta \ln W / \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$
(9)

$$\left[\Delta \ln \left(\frac{dW}{dt} \right) / \Delta \ln W \right] = f\left[-\Delta \left(\frac{1}{T} \right) / R \Delta \ln W \right]$$
(10)

Зависимости в координатах (9) и (10) представляют собой прямую линию. В первом случае ее наклон равен порядку химической реакции, а отсечение ординаты при нулевом значении на оси абсцисс величине параметра ($-E_a/R$). В случае зависимости (10) наклон прямой линии равен E_a , а отсечение – величине *n*.

Метод Friedman—Ozawa. Этот метод используют в случае кинетической зависимости *n*-го порядка. Термокинетическая модель для одной постоянной скорости нагревания может быть представлена следующим уравнением:

$$\left(\ln\frac{dW}{dt} - n\ln W\right) = E\left(-\frac{1}{RT}\right) + \ln A \tag{11}$$

(12)

При $n \sim 1 \ln \left(\frac{dW/dt}{W}\right) = E\left(-\frac{1}{RT}\right) + \ln A$ получаем соотношение

 $\ln\left[-\left(\frac{dW}{dt}\right)/W\right] = f\left(-\frac{1}{RT}\right)$

Для постоянной *E*_a в определенном температурном интервале, данная зависимость имеет ли-

том 64 № 1 2022

нейный характер, наклон которой соответствует E. Отсечение на оси ординат при нулевом значении оси абсцисс составляет $\ln A$.

Появление перегибов на указанной линейной зависимости может быть связано с переходом псевдопервого порядка реакции на другой или изменением величины энергии активации в связи со сменой механизма процесса.

Метод Coats-Redfern. В данном методе используется уравнение

$$\lg\left[-\frac{\ln W}{T^2}\right] = \lg\left(\frac{AR}{\beta E}\right)\left[1 - \left(\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{2.303RT}$$

В работе значения *E*_a определяли из наклонов прямых на графиках зависимостей в координатах:

$$\lg[-\ln W/T^{2})] = f(1/RT)$$
(13)

Известно, что трудности термического анализа возникают в тех случаях, когда различные процессы, связанные с выделением или поглощением энергии, протекают одновременно и накладываются друг на друга. Так, эндотермический эффект деструкции полимерных цепей может накладываться на эндотермический эффект сублимации или испарения продуктов деструкции [34].

Одновременное протекание таких процессов может приводить к возникновению сингулярностей на термограммах.

При исследовании механизма термодеструкции композитов ДСТ, наполненных ПЛА, ТМДЭТА и ДСДМАХ учитывали, что брутто-процесс термоокислительной деструкции как ДСТ, так и композиции складывается из нескольких независимых эндотермических реакций. При этом распределение температуры в пределах образца единообразно, время потери тепла линейно зависит от температуры в разных фракциях полимерного вещества, т.е. в реактантах 1, 2, 3 ... *j*. Тогда пользуясь моделями, предложенными в работах [35, 36], брутто-процесс деструкции можно представить следующей схемой:

$$d [RH_1]/dt = f_1(\theta_1, C_1, t_1)$$
$$d [RH_2]/dt = f_2(\theta_2, C_2, t_2)$$
$$\dots$$
$$d [RH_j]/dt = f_j(\theta_j, C_j, t_j)$$

Здесь в композиции ДСТ с наполнителями, [RH] — суммарная концентрация реакционноспособных активных центров, участвующих в процессе деструкции; [RH₁]—[RH₆] — концентрация активных связей компонентов материала, включая ПЛА, отдельные компоненты, составляющие ДСТ, ТМДЭТА, ДСДМАХ; θ_{1-6} — кинетические параметры реакций распада связей; t время распада. Композиция наполненного ДСТ – система гетерогенная, кинетические уравнения включают параметры энергии активации и предэкспоненты, не являющиеся постоянными величинами [37]. В системах существует обмен свободной валентностью между различными активными центрами, осуществляется межмолекулярная передача кинетических цепей окисления и деструкции. Высокомолекулярная природа и особенности структуры создают ограничение для перераспределения энергии между активными центрами и реакционноспособными функциональными группами. В результате возникает распределение реакционных центров по кинетическим параметрам.

Для выявления особенностей механизма термодеструкции изучаемых композиций на основе ДСТ и установления изменений в процессе, к которым приводит введение наполнителей, были проанализированы кривые температурных зависимостей, полученных с помощью различных моделей для каждого из пиков 1-6, относящихся к разным компонентам (фракциям) в ДСТ и композициям ДСТ с наполнителями. Эти пики выделены из кривых ДТГА. Задачу определения температурного интервала, вводимого в уравнение теплового баланса, решали методом Тихонова [38], считая что каждый пик описывается Гауссовой формой. На рис. 3 представлен образец разделения пиков на примере ДСТ и ДСТ с ПЛА. Для выделенных пиков, были получены кинетические параметры: величины α , \vec{E}_{ai} и A_i , характеризующие каждую фракцию композиции, которая участвует в реакции соответственно своей локальной структуре, описывает процесс разрушения связей, отличающихся своей термостабильностью, его механизм и вносят соответствующий вклад в брутто-процесс. Соответственно количество фракций и их параметры различаются в зависимости от природы наполнителя и структуры образца. С целью установления порядка реакции для каждого из пиков на кривой ДТГА исследуемых образцов применяли кривые полулогарифмических зависимостей, полученных с помощью модели Freeman–Carroll в кординатах (9) и (10). Примеры зависимостей в координатах $[(\Delta \ln(dW/dt))/(\Delta \ln W)] = f[-\Delta(1/T)/R(\Delta \ln W)]$ для образца ПЛА (пик 2), в координатах $[\Delta \ln(dW/dt)/\Delta(1/T)] - f [\Delta \ln W/\Delta(1/T)]$ для ДСТ (пик 3) и для смеси состава ДСТ + 10% ПЛА (пик 5) представлены на рис. 4.

Значения величин n и E_a , полученные из указанных соотношений для каждой фракции, приведены в табл. 2. Как видно, величины n всех изученных образцов близки к единице. Для определения эффективной энергии активации и предэкспоненты была использована модель Friedman—Оzawa применительно к неизотермическому режиму с одной скоростью нагревания образца


Рис. 3. Область кривой ДТГА для ДСТ и ДСТ + 10% ПЛА, на которой представлено выделение отдельных пиков 2–6. Пояснения в тексте.

в соответствии с уравнением (11). Для более точного определения параметров деструкции также была привлечена модель Coats-Redfern с использованием соотношения (13). Для каждого из пиков 1-6 всех изученных образцов были получены линеаризованные кривые с применением трех моделей. Из них определены кинетические параметры деструкции Е_а и А. Указанные параметры, полученные по разным моделям, удовлетворительно совпадают (табл. 2). Анализ этих данных показал существование перегибов на линеаризованных кривых, связанных с температурными интервалами не только характерными для разных пиков, но и внутри одного пика, что свидетельствует об изменении параметров процесса разрушения полимеров.

В качестве примера на рис. 5 представлены кривые в координатах модели Friedman–Оzawa для ПЛА и композиций ДСТ + 10% ПЛА, ДСТ + 10% ПЛА + 2.5% ДСДМАХ в интервале температур, характерных для пиков 2 и 3. Этот рисунок отчетливо демонстрирует существование различий между наклонами кривых, следовательно, между величинами E_a , в температурных областях, принадлежащих разным пикам, а также одному и тому же пику 2 как у индивидуального ПЛА, так и у композиций. Таким образом, введение наполнителей в ДСТ приводит к изменению механизма деструкции его компонентов.

Кроме того, на рис. 5 показано как изменяется механизм распада полимера как при переходе от температурной области одного пика к другому, например от второго к третьему у системы ДСТ— ПЛА–ДСДМАХ, так и внутри одного пика 2 у ДСТ–ПЛА. Из анализа данных табл. 2 следует, что при n = 1.2 величины E_a разложения цепей ПЛА, определенные методами Freeman–Carroll, Friedman–Ozawa и Coats–Redfern составляет 138 ± 10, 144 ± 10 и 154 ± 10 кДж/моль соответственно (табл. 2), при этом значение предэкспоненты *A* равно 10^{10–11}. В дальнейшем обсуждаемые в работе данные будут относиться к величинам, определенным из соотношений Friedman–Ozawa.

Указанная величина энергии активации отвечает процессу отрыва связей >C=0 [39–41]. При деструкции ПЛА протекает гидролиз, цепи разрушаются по связи C(O)–O и сшиваются в результате отрыва протона от группы с $E_a = 105 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ [42–45].

На линеаризованной зависимости Friedman-Оzawa для пиков 2 и 3 у образцов ДСТ и композиции ДСТ-ПЛА (рис. 5) обнаруживаются перегибы, свидетельствующие о двустадийности процесса распада компонента ПЛА в матрице ДСТ. По-видимому, на начальной стадии деструкции разрываются слабые связи С(О)-О фазы ПЛА. Такие связи могут возникать в результате межмолекулярных взаимодействий ПЛА с цепями полибутадиена, содержащего преимущественно структуру 1,2-ПБ, у границ ПС-блоков макромолекул ДСТ. Следует отметить, что взаимному проникновению ПЛА и 1,2-ПБ способствует рыхлая структура каучуковой фазы в ДСТ. При более глубокой стадии процесса рост *E*_a обусловлен деструкцией молекул ПЛА, взаимодействующих с ПБ. Это взаимодействие приводит к возникнове-

2022



Рис. 4. Полулогарифмические температурные зависимости скоростей превращения полимеров в ходе деструкции, представленные моделями Freeman– Carroll в координатах $\Delta \ln(dW/dt)/\Delta(1/T) - f\Delta \ln W/\Delta(1/T)$ для образца ДСТ в области температур пика 3 (а), а также в координатах $[(\Delta \ln(dW/dt)/(\Delta \ln W)] - f[-\Delta(1/T)/R(\Delta \ln W)]$ для ПЛА в области температур пика 2 (б) и композиции ДСТ + 10% ПЛА в области 425–468°C пика 5 (в).

нию стерических препятствий, снижению сегментарной подвижности ПЛА и торможению распада его функциональных связей. При этом начинают распадаться более прочные углерод-углеродные связи ПБ, на что указывают изменения как величин эффективных энергий активации, так и предэкспонент (табл. 2). Потеря массы композиции составляет 4.25 и 9.75% при 285 и 325°С соответственно, в то время как потеря массы ДСТ при тех же температурах ниже и равна 1.25 и 2.5%. Таким образом, введение ПЛА в ДСТ не только ускоряет его деструкцию, но и изменяет механизм процесса.

Изменение в механизме деструкции ДСТ можно установить при сравнении процесса разрушения цепей в структуре 1,2-ПБ, характеризующегося пиком 3 в интервале температур 325-420°С. В реакции деструкции 1,2-ПБ, при которой расщепляются слабые связи С-С в цепи с образованием смеси олигомеров, энергия активации составляет 125-140 кДж/моль [45]. В настоящем эксперименте разрушение от 6.5 до 70% ПБ цепей в чистом ДСТ протекает с $E_{\rm a} = 112 \pm 10$ кДж/моль (табл. 2). Введение ПЛА в ДСТ приводит к двустадийному деструкционному процессу в температурных интервалах 325-370 и 375-395°С с величинами E_{a1} и E_{a2} равными 102 ± 10 и 317 ± 10 кДж/моль соответственно (табл. 2). При этом степень превращения ПБ в данных температурных интервалах изменяется в пределах 3.5-53 и 53-94.

Если термодеструкция протекает через промежуточные радикалы с передачей кинетической цепи, ее энергия активации составляет от ~92 до 120 кДж/моль [45]. По-видимому, некоторое снижение энергии активации разрушения макромолекул 1.2-ПБ (до E_{a1}) в интервале 285–370°С инициировано распадом слабых связей ПЛА. Увеличение E_{a2} может быть обусловлено распадом связей С–С главных цепей 1,2-ПБ и образованием олигомеров разной длины. Этот процесс может сопровождаться передачей цепи как путем внутримолекулярной реакции переноса радикалов ПБ, так с участием радикалов ПЛА и, возможно, связей ПС, локализованных на стыке между ПБ- и ПС-блоками.

В системе ДСТ/ПЛА с ТМДЭТА в интервале температур, характерных для пика 2 (235–320°С), на полулогарифмической зависимости Friedman–Ozawa проявляется один участок с $E_a = 126 \pm \pm 10$ кДж/моль, соответствующий степени преврашения ПЛА 3.4–90% (табл. 2). По видимому, в данной системе эффективная энергия активации термодеструкции ПЛА имеет значение промежуточное между теми, которые характеризуют разрушение слабых связей С(О)–О и более прочных связей С–С для композиции ДСТ–ПЛА. В температурном интервале пика 3 термодеструкция системы ДСТ–ПЛА–ТМДЭТА двустадийна,

одеструкции ДСТ и композици	
и, предэкспоненты процесса терм	
гивной энергии активации	
азателя порядка реакции, эффек	це с применением трех моделей
Таблица 2. Значения пока	на его основе, полученны

 высо	Uénazen	Π	Yp	авнение]	Freeman-Carrol	1	Yp	авнение]	Friedman–Ozava	_	Уравн	ение Coats	s-Redfern
око	Ооразец	пик	ΔT , °C	$\Delta \alpha, \%$	$E_{\rm a}$, қДж/моль	и	$\Delta T, ^{\circ}C$	Δα, %	$E_{\rm a},$ қДж/моль	A, c^{-1}	$\Delta T, ^{\circ}C$	Δα, %	$E_{ m a},$ қДж/моль
ГП MO	A	2	262-400	2-91	138 ± 10	1.2	262-400	2-91	144 ± 10	10^{10-11}	262-400	2-91	154 ± 10
рс ЛС	Ĺ	Э	325-420	6.5-70	116 ± 10	1.5	325-420	6.5-70	112 ± 10	10^{6-7}	325-450	6.5-70	92 ± 10
КУЈ		4	422439	8-96	668 ± 50	1.5	422-439	8-96	690 ± 50	Ι	422-439	8-96	660 ± 50
ляі		5	443—464	8-99	764 ± 50	1.2	443-464	8.6-99	830 ± 50	Ι	443-464	8.6 - 99	650 ± 50
PHI		9	470—495	2 - 24	593 ± 50	4.0	470-495	2-24	425 ± 10	Ι	470-495	2 - 24	670 ± 50
ЫЕ			495544	24–99	300 ± 50	0.9	495544	24–99	290 ± 10	10^{17-19}	495544	24–99	340 ± 50
рС, СО	T + 10%ПЛА	2	230–285	2—47	90 ± 10	0.9	230–285	0.5-47	94 ± 10	10^{6}	230-285	2—47	109 ± 10
ЕД			285-315	47–95	162 ± 10	1.5	285-315	47—95	162 ± 10	10^{12-13}	285-315	47–95	160 ± 10
ИН		3	330–365	4-45	102 ± 10	1.0	325-370	3.5-52	102 ± 10	10^{6-7}	325-370	3.5-52	140 ± 10
EHI			365-400	4592	307 ± 10	0.9	375-395	52-93	317 ± 50	10^{23}	370-395	52-93	217 ± 50
ИЯ.		4	405-420	7—40	210 ± 10	1.0	405-420	7–39	214 ± 50	10^{16}	405-420	7—40	205 ± 50
Ce			420-425	4099	610 ± 50	2.9	420-430	39–99	882 ± 50	Ι	420-430	40–99	760 ± 50
рия		5	425-450	1 - 35	252 ± 50	0.75	430-445	2 - 31	208 ± 50	10^{16}	430-445	2 - 30	228 ± 50
ιБ									722 ± 50				
			450-460	35-91	760 ± 50	2.0	445-460	31–91	286 ± 10	Ι	445470	30–98	740 ± 50
гом		9	485-500	10 - 50	317 ± 50	1.25	485-525	10 - 80	117 ± 10	10^{20-21}	485-525	10 - 80	320 ± 50
64			510-550	50-99	152 ± 50	0.7	525-550	8099	162 ± 10	10^{8-9}	525-550	80–99	120 ± 10
ДC.	$T + 1.0\% \Pi \Pi A + _{ }$	1	150-175	3–90	190 ± 50	3-90	150-175	3-90	196 ± 50	10^{22}	150-175	3—90	212 ± 5
1 2.59	% TMJ9TA	2	235-320	3-95	126 ± 10	1.0	235-320	3-91	126 ± 10	10^{10-11}	235-315	3—91	126.5 ± 10
		3	325-370	1 - 53	107 ± 10	1.0	325-370	1 - 53	115 ± 10	10^7	325-365	1 - 50	149 ± 10
202			370–395	53-94	314 ± 10	1.2	370–395	53-93	250 ± 10	10^{17-18}	365-395	5094	260 ± 10
2		4	410-430	7.8–74	610 ± 50	1.0	410-430	1 - 99	610 ± 50	I	405-435	0.4 - 99	590 ± 30
		5	430-455	1 - 78	860 ± 50	0.9	430-455	1 - 80	850 ± 50	I	430-455	1 - 78	830 ± 50
			455-470	78–99	550 ± 50	1.0	455-470	8099	520 ± 50	I	455-470	78–99	372 ± 50
		9	480-510	5-53	300 ± 50	1.25	480-510	5-53	306 ± 10	10^{11-12}	470-500	3–38	345 ± 10
			510-545	53-86	180 ± 10	0.7	510-545	53-86	190 ± 10	10^{10}	500-525	38-76	184 ± 10
			545-580	86–99	92 ± 10	0.4	545-580	86-99	106 ± 10	10^{6}	525-585	76–99	103.5 ± 10
ДC	$T + 10\% \Pi \Pi A + $	2	235-300	0.4 - 97	57 ± 10	1.0	235-300	8.6–99	46 ± 10	10^{1-2}	235-305	3—97	64 ± 10
2.59	% ДСДМАХ	Э	305-370	8.6–97	121 ± 10	1.0	305-370	8.6–97	117 ± 10	10^8	305-370	8.6–97	92 ± 10
		4	360-410	8.6 - 94	154 ± 10	0.9	360-410	5 - 94	163 ± 10	10^{11}	365-415	8.6–99	214 ± 10
		5	415445	8.6–97	312 ± 50	1.2	410-455	8.6–97	468 ± 10	Ι	410-445	8.9–97	560 ± 10
		6	480–560	594	154 ± 10	0.96	480–560	5-94	186 ± 10	10^{11}	480–560	5—94	189 ± 10

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

39



Рис. 5. Полулогарифмические температурные зависимости скоростей превращения полимеров в ходе деструкции, представленные моделью Friedman–Ozawa: *1* – интервал температур (230–400°С), характерный для пика 2 ПЛА; *2* – композиция ДСТ + 10% ПЛА; *3* – суммарная зависимость для пиков 2 и 3 композиции ДСТ + 10% ПЛА + 2.5% ДСДМАХ.

аналогично ДСТ–ПЛА. Но в отличие от последней на втором температурном интервале 370–395°С у системы с ТМДЭТА величины энергии активации и предэкспоненты существенно падают (табл. 2), что свидетельствует об увеличении скорости разрушения связей 1,2-ПБ.

Особенности разрушения системы ДСТ– ПЛА–ТМДЭТА могут быть связаны с влиянием ТМДЭТА на межмолекулярные взаимодействия фазы ПЛА с 1,2-ПБ в ДСТ, приводящие к преобладанию процесса отрыва концевых групп в ПЛА.

Добавление ДСДМАХ в смесь ДСТ/ПЛА приводит к более однородному разрушению цепей в интервале $360-415^{\circ}$ С. Процесс протекает с энергией активации 163 ± 10 кДж/моль и $A = 10^{11}$, в конце этого интервала (к 415° С) степень превращения цепей ПБ достигает 99%, а потеря массы образца 32.5%.

Важно отметить, что в температурном интервале ~440-460°С, характеризуемом пиками 4 и 5 обнаруживаются аномально высокие значения энергий активации. Например, у индивидуального ДСТ в указанной области температур для пиков 4 и 5 величина E_a составляет 690 ± 50 и 830 ± ± 50 кДж/моль. Согласно литературным данным [45], такие значения E_a обусловлены активным распадом цепей в блоках ПБ, имеющих структуру *цис*-1,4-ПБ и *транс*-1,4-ПБ с образованием летучих продуктов. Как следует из рис. 2 и табл. 1, наибольшая скорость разрушения полимера и основная часть общей потери массы образцов приходится именно на эти температурные области. Высокие значения E_a могут быть результатом наложения эндотермы распада связей С-С с образованием летучих продуктов на эндотерму их испарения. Данный эффект характерен для структур 1,4-*цис* и 1,4-*транс* ПБ и проявляется в интервале 443–464°C [45].

Введение ПЛА в ДСТ резко увеличивает скорость распада и энергию активации процесса разрушения данных структур. В то же время введение ТМДЭТА и ДСДМАХ значительно их уменьшает. Стадии распада в области пиков 4, 5 протекают с меньшей максимальной скоростью (табл. 1) и имеют меньшие значения E_a (табл. 2). Увеличение указанных параметров в образцах ДСТ–ПЛА и уменьшение в системах с ТМДЭТА и ДСДМАХ, очевидно обусловлены инициирующим действием на распад 1.4-ПБ в случае первого из этих ПАВ и тормозящим действием – второго.

Необходимо отметить особенность разрушения ПС-блоков в ДСТ в индивидуальном полимере и в его композициях. У образца исходного ДСТ (пик 6), ПС-блоки имеют плотную упаковку. Если термическое разрушение гомо-ПС идет в одну стадию, а основным продуктом является стирол, то в блоках ПС в структуре ДСТ их деструкция протекает с расщеплением цепи на более короткие фрагменты с образованием мономеров и смеси олигомеров разной длины и строения. В связи с этим наблюдаются две стадии разрушения ПС цепей причем на второй стадии величины E_a и A значительно понижаются (табл. 2). Уменьшение кинетических параметров разрушения ПС-блоков в системе ДСТ–ПЛА вызывает распад макромолекул ПЛА с образованием макрорадикалов, которые локализованы в фазе ПБ на границе с ПС-блоками и инициируют разрыв связей в этих блоках.

Введение ТМДЭТА в систему ДСТ-ПЛА увеличивает гетерогенность структуры ПС-блоков, о чем свидетельствует уширение пика 6 и уменьшение энергии активации их деструкции (табл. 2). Можно выделить три стадии, предположительно различающиеся механизмом процесса. Эти стадии (по Friedman–Ozawa) в пределах температурных интервалов 480-510, 510-545, 545-580°С соответствуют степеням превращения ПС-цепей 5-53, 53-86, 86-99% и характеризуются величинами $E_a = 306 \pm 10, 190 \pm 10, 106 \pm 10$ кДж/моль (табл. 2). Более высокие значения величины энергии активации в этом ряду, по-видимому, свидетельствуют о деструкции связей С-С в блоках ПС, цепи которых характеризуются высокой плотностью и низкой сегментарной подвижностью. Низкие величины E_a , возможно, связаны с деструкцией, протекающей с участием радикалов.

Введение ДСДМАХ в систему ДСТ–ПЛА приводит к гомогенезации процесса деструкции блоков ПС (пик 6) и в результате – к существенному снижению значений кинетических параметров. В указанной системе деструкция блоков ПС протекает в интервале температур 480–560°С до степени превращения звеньев 94% по одному механизму с $E_a = 186 \pm 10$ кДж/моль (табл. 2). Данная величина энергии активации может указывать на гомолитический разрыв связей С–С в блочных структурах ПС. При этом локализованный в них ДСДМАХ тормозит процесс, выполняя роль ингибитора деструкции.

Таким образом, из полученных данных следует, что биодеградируемый полимер ПЛА и поверхностно активные добавки, введенные в ДСТ, оказывают различное влияние на кинетику и механизм термодеструкции компонентов ДСТ вследствие различий в природе наполнителей и в их локализации.

Разложение композиций, содержащих ПЛА, увеличивает, а композиций, содержащих ПАВ, снижает потерю массы ДСТ в результате уменьшения выхода газообразных продуктов из зоны деструкции полимерной матрицы. Основным фактором, определяющим характер изменения кинетики термодеструкции, можно назвать наличие межмолекулярных взаимодействий добавок ПЛА и ПАВ с эластомерной и термопластичной компонентами в полимерной матрице из ДСТ. Характер этого взаимодействия обусловлен локализацией полилактида в бутадиеновых блоках бутадиен-стирольной матрицы вокруг доменов полистирола, а поверхностно-активных веществ в полилактиде и матрице бутадиен-стирольного термоэластопласта, включая блоки ПС. Жесткость блоков ПС препятствует проникновению в них ПЛА.

Авторы статьи выражают благодарность А.А. Ильину за его помощь в экспериментальной работе и в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Полимерные пленки / Под ред. Е.М. Абдель-Бари. СПб.: Профессия, 2005.
- Gomzyak V.I., Sedush N.G., Puchkov A.A., Polyakov D.K., Chvalun S.N. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 3. P. 257.
- Krasavtsev V., Maslova G., Noudga L., Petrova V., Ezhova E., Krivosheina L. // Adv. Chitin Science, Montreal, Canada. 2003. V. 7. P. 269.
- Лекишвили М.В., Панасюк А.Ф. // Вестн. РАМН. 2008. № 9. С. 33.
- Misra S., Ansari T., Valappil S. // Biomaterials. 2010. № 31. P. 2806.
- Artsis M.I., Bonartsev A.P., Iordanskii A.L., Bonartseva G.A., Zaikov G.E. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 2012. V. 555. P. 232.
- Paşcu E.I., Stokes J., McGuinness G.B. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. № 33. P. 4905.
- Shumilova A.A., Nikolaevaa E.D. // J. Siberian Federal Univ. Biology. 2016. V. 1. № 9. P. 53.
- Sombatmankhong K., Suwantong O., Waleetorncheepsawat S., Supaphol P. //J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2006. V. 44. № 19. P. 2923.
- Shibryaeva L.S., Makarov O.V., Andryukhin M.I., Lyusova L.R., Il'in A.A. // Polymer Science D. 2015. T. 8. № 1. P. 75.
- Borovkova N.V., Evseev A.K., Makarov M.S., Goroncharovskaya Ir.V., Vinogradova O.N., Nikolaeva E.D., Goncharov D.B. // J. Siberian Federal Univ. Biology. 2016. V. 9. № 1. P. 43.
- Volova T.G., Vinogradova O.N., Zhila N.O., Kiselev E.G., Peterson I.V., Vasil'ev A.D., Sukovatyi A.G., Shishatskaya E.I. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 1. P. 98.
- 13. *Жуковский В.А.* // Научный электронный журнал "NNOVA". 2016. № 2 (3). С. 1.
- 14. *Grassie N., Scott G.* Polymer Degradation and Stabilisation Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
- 15. *Каминский В.А., Кузнецов А.А. //* Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 4. С. 453.
- Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов Уч. метод. пособие. Минск: Белорусский гос. технол. ун-т, 2014.
- 17. Shibryaeva L.S., Krasheninnikov V.G., Gorshenev V.N. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 162.
- Люсова Л.Р., Ильин А.А., Ковалева А.Н., Шибряева Л.С., Карпова С.Г., Макаров О.В., Тарасюк В.Т., Грачёва А.Ю.

Состав эластичного антибактериального материала. Пат. 2629603. Россия // Б.И. 2017. № 25. С. 7.

- Shibryaeva L.S., Makarov O.V., Andryukhin M.I., Lyusova L.R., Il'in A.A. // Polymer Science D. 2015. V. 8. № 1. P. 75.
- Фойет И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Пер. с нем. Л.: Химия, 1972.
- 21. Термоэластопласты / Под ред. В.В. Моисеева. М.: Химия, 1985..
- Мурзаканова М.М., Залова Т.В., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. // Пласт. массы. 2010. № 8. С. 3.
- Polymer Composite Materials: Structure, Properties, Technology / Ed. By A.A. Berlin. CPb: Professiya, 2014.
- Shibryaeva L.S., Reshmin Yu.A., Kuksenko E.S., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 1. P. 12.
- 25. *Кулезнев В.Н.* Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
- 26. Прокопчук И.Р. // Пласт. массы. 1983. № 10. С. 24.
- Menczel J.D., Prime R.B. Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 2009.
- Chan J.H., Balke S.T. // Polym. Degrad. Stab. 1997. V. 57. № 1. P. 135.
- 29. *Flammersheim H.-J., Opfermann J.R.* // Macromol. Mat. Eng. 2001. V. 286. № 3. P. 143.
- 30. *Herman M.F.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley., 2005. V. 2.
- Starink M.J. // Thermochim. Acta. 2003. V. 404. № 1. P. 163.

- 32. *Ozawa T.J.* // J. Thermal Analysis. 1986. V. 31. № 3. P. 547.
- Ozawa T.J. // Thermochim Acta. 2000. V. 355. № 1–2. P. 35.
- Ozawa T.J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 82. № 3. P. 687.
- 35. *Ginzburg B.M.* // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 3. P. 248.
- Moukhina E. // J. Therm. Anal Calorim. 2012. V. 109. № 3. P. 1203.
- Moukhina E. 39 North American Thermal Analysis Society (NATAS) Conference. Des Moines Lowa, 2011. V. 1.
- *Пен В.Р.* // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 101.
- Сумин М.И. Методы регуляции А.Н. Тихонова для решения оперативных уравнений первого рода. Уч.-методич. пособие. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2016.
- Kratkiy spravochnik phizico-khimicheckih velichin/ Ed. by K.P. Mishchenko, A.A. Ravdel'. Leningrad: Khimiya, 1974.
- 41. Arshady R. // J. Controlled Release. 1991. V. 17. P. 1.
- 42. Juni K., Nakano M., Kubota M. // J. Controlled Release. 1986. V. 4. P. 25.
- 43. Uhrich K.E., Cannizzaro S.M., Langer R.S., Shakesheff K.M. // Chem. Rew. 1999. V. 99. P. 3181.
- 44. *Gunatillake P.A., Adhikari R. //* Eur. Cells Materials. 2003. V. 5. P. 1.
- 45. Справочник химика. Л.; М.: Госхимиздат, 1951– 1952.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2022, том 64, № 1, с. 43–52

_____ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ _____ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+49):546.661

НОВЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛИГАНДЫ С ПИРИДИЛ-ХИНОЛИНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ИХ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ЕВРОПИЕМ

© 2022 г. М. Я. Гойхман^{*a*,*}, И. В. Подешво^{*a*}, Н. Л. Лорецян^{*a*}, И. В. Гофман^{*a*}, Р. Ю. Смыслов^{*a*}, Е. Н. Власова^{*a*}, А. В. Якиманский^{*a*}

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия *e-mail: goikhman@hq.macro.ru Поступила в редакцию 01.07.2021 г. После доработки 14.10.2021 г. Принята к публикации 30.10.2021 г.

Синтезирован ряд сополиамидов с пиридил-хинолиновыми группами в основной цепи и получены их металл-полимерные комплексы с европием. Все синтезированные полимеры имеют высокие деформационно-прочностные свойства и термостойкость, а металл-полимерные комплексы с европием обладают интенсивной люминесценцией в области 610—620 нм.

DOI: 10.31857/S2308113922010041

введение

Среди органонеорганических композитов особое место занимают металл-полимерные комплексы, широко применяющиеся в медицине, биотехнологии и при создании сенсорных, электро- и фотолюминесцентных устройств [1–3].

Получение металл-полимерных комплексов (МПК) — комплексов переходных металлов с макромолекулярными лигандами — позволяет вводить в полимеры неорганические соединения, создавая гибридные материалы, и придавать полимерам новые или регулировать уже имеющиеся свойства.

В последнее время среди указанных материалов весьма привлекательны МПК на основе лантанидов [4, 5]. Комплексы ионов лантанидов с макромолекулярными лигандами обладают рядом преимуществ как по сравнению с полимерными композитами, содержащими в качестве люминофоров органические молекулы, так и с полимерами, имеющими фрагменты таких молекул в основной или боковой цепях. Это связано, прежде всего, с монохроматичностью излучения (полуширина полосы люминесценции 5-10 нм для комплексов лантанидов, 100 нм и более для органических люминофоров), высокой временной стабильностью излучения, длительным временем жизни возбужденного состояния. Основные требования, предъявляемые к макромолекулярным лигандам, используемым для получения МПК с лантанидами, заключаются в следующем:

комплексам на основе таких лигандов необходимо обладать высокой константой устойчивости, а сами лиганды должны препятствовать эффекту тушения люминесценции молекулами растворителя.

Среди многочисленного ряда лантанидных комплексов с полимерами, содержащими органические лиганды в основной цепи, интерес представляют МПК на основе европия и тербия [6]. Введение металлокомплексных фрагментов в полимерную матрицу позволяет регулировать фотофизические свойства материалов в зависимости от природы металла и химической структуры лиганда, сохраняя одновременно такие важные качества полимеров, как технологичность, пленкообразующую способность и другие.

При получении координационных соединений лантанидов часто используют производные пиридина, однако люминесценция данных комплексов подвержена тушению молекулами растворителя. Этот недостаток, в некоторой степени, удается преодолеть, применяя другие азотсодержащие лиганды — 2,2-бихинолин или 1,9-фенантролин, однако стабильность таких комплексов невысока из-за стерических затруднений, вызванных существенными размерами лигандов. В связи с этим, привлекательнее выглядят гораздо менее пространственно затрудненные лиганды — 2-пиридилхинолин и его производные, благодаря удачному сочетанию структурных и химических свойств [7, 8]. Большинство МПК на основе полимеров с пиридил-хинолиновыми группами представляет собой координационные полимеры, где атом металла входит в основную цепь, образуя координационные связи с низкомолекулярными лигандами, выступающими в роли сомономеров [9, 10].

В некоторых случаях в качестве мономеров используют винильные производные пиридил-хинолина, на основе которых методом радикальной полимеризации получают карбоцепные полимеры с боковыми лигандными группами [11, 12].

Все описанные выше полимеры характеризуются низкой молекулярной массой, невысокими деформационно-прочностными и термическими свойствами.

Сведения о полимерах, содержащих ковалентно-связанные пиридил-хинолиновые группы в основной цепи, в литературе практически отсутствуют. В то же время, известно, что МПК на основе полимеров с лигандными группами в основной цепи обладают не только значимыми фотофизическими, мембранными и электрокаталитическими свойствами [13–15], но и высокой прочностью и термической стабильностью [16]. Таким образом, получение и исследование свойств указанных полимеров представляется актуальной задачей.

Цель настоящей работы — синтез новых бифункциональных мономеров с фрагментами 2-пиридил-хинолина и получение на их основе методом низкотемпературной поликонденсации полимеров, содержащих указанные фрагменты в основной цепи, а также синтез металл-полимерных комплексов европия и изучение их молекулярных, деформационно-прочностных, термических и люминесцентных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка исходных соединений и растворителей

В работе использовали 2-ацетилпиридин, *o*-, *м*- и *n*-толуидины, гидроксид калия, сульфолан, окись селена, муравьиную кислоту и перекись водорода — все товарные продукты фирмы "Aldrich", не подвергаемые дополнительной очистке. Этанол и тионилхлорид очищали простой перегонкой ($T_{\text{кип}} = 78^{\circ}$ С), 4,4'-диаминодифенилоксид перегонкой под вакуумом ($T_{\text{пл}} = 190^{\circ}$ С); *N*-метилпирролидон сушили гидридом кальция, после чего перегоняли под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 78^{\circ}$ С при 10 мм рт.ст).

Синтез исходных соединений и полимеров

Синтез Eu(TTA)₃, где TTA — теноилтрифторацетон, проводили по методике, описанной в работе [17]. Синтез метилизатинов общей формулы



осуществляли по методикам [18] – 1а, 1б и [19, 20] – 1в.

Синтезы 6-, 7- и 8-метил-2-(пиридин-2-ил)хинолин-4-карбоновых кислот 2а-2в выполняли по методике, представленной в работе [12]. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 2.6 мл 33%-го водного раствора КОН и 0.55 г (3.4 ммоля) метилизатина 1а-1в и перемешивали суспензию до полного растворения осадка. Затем в раствор добавляли 0.97 г (8.02 ммоля) 2-ацетиллпиридина и 5.2 мл этанола. Полученный раствор нагревали при кипении 12 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Раствор разбавляли 20 мл воды, кипятили без обратного холодильника 30 мин для удаления этанола, охлаждали, экстрагировали серным эфиром и подкисляли 10%-м раствором соляной кислоты до рН 5.

Отфильтрованный осадок сушили и перекристаллизовывали из этанола.



Выход продукта 2а составил 0.63 г (70%). Спектр ЯМР ¹Н: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 8.97 (с, 1H), 8.78 (д, 1H), 8.60 (д, 1H), 8.55 (с, 1H), 8.10 (д, 1H), 8.03 (т, 1H), 7.73 (д, 1H), 7.55 (т, 1H).



Выход продукта 26 составил 0.61 г (68%). Спектр ЯМР ¹Н: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 8.95 (с, 1Н), 8.80 (д, 1Н), 8.68 (д, 1Н), 8.60 (д, 1Н), 8.50 (т, 1Н), 8.05 (с, 1Н), 7.61 (д, 1Н), 7.55 (т, 1Н).



Выход продукта 2в составил 0.56 г (62%). Спектр ЯМР ¹Н: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 8.98 (с, 1Н), 8.80 (д, 1Н), 8.69 (д, 1Н), 8.58 (д, 1Н), 8.05 (т, 1Н), 7.75 (д, 1Н), 7.67 (т, 1Н), 7.56 (т, 1Н).

Синтез 6- и 7-формил-2-(пиридин-2-ил)хинолин-4-карбоновых кислот 3а, 36. В одногорлую колбу помещали 0.5 г (1.98 ммоля) 2а или 26, 0.24 г (2.16 ммоля) диоксида селена, 10 мл сульфолана. Далее колбу нагревали до 205°С за 40 мин, после чего при этой же температуре нагревали еще в течение 2 ч. После охлаждения выпавший серый осадок переносили в 100 мл воды, отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из ДМФА.



Выход продукта 3а составил 0.45 г (86%). Спектр ЯМР ¹Н: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 10.25 (с, 1H), 9.40 (с, 1H), 9.10 (с, 1H), 8.81 (д, 1H), 8.64 (д, 1H), 8.30 (д, 1H), 8.22 (д, 1H), 8.05 (т, 1H), 7.61 (т, 1H).



Выход продукта 36 составил 0.44 г (85%). Спектр ¹Н ЯМР: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 10.30 (с, 1H), 9.11 (с, 1H), 8.95 (д, 1H), 8.83 (д, 1H), 8.79 (с, 1H), 8.65 (д, 1H), 8.12 (д, 1H), 8.09 (т, 1H), 7.60 (т, 1H).

Синтез 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,6- и 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,7-дикарбоновых кислот 4а, 46. Раствор 0.3 г (1.08 ммоля) За или Зб в 32 мл муравьиной кислоты помещали в стакан и охлаждали до 0°С на ледяной бане. Затем при перемешивании по каплям добавляли 3.4 мл 30%-го раствора перекиси водорода так, чтобы температура смеси не превышала 5°С. Далее реакционную смесь помещали в холодильник и выдерживали при температуре 5°С 20 ч, после чего высаживали

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64

в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из ДМФА.



Выход продукта 4а составил 0.28 г (88%). Спектр ЯМР ¹Н: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 9.50 (с, 1H), 9.08 (с, 1H), 8.81 (д, 1H), 8.55 (д, 1H), 8.30 (д, 1H), 8.25 (д, 1H), 8.08 (т, 1H), 7.60 (т, 1H).



Выход продукта 46 составил 0.27 г (85%). Спектр ЯМР ¹Н: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 9.10 (с, 1Н), 8.90 (д, 1Н), 8.80 (д, 1Н), 8.72 (с, 1Н), 8.65 (д, 1Н), 8.20 (д, 1Н), 8.09 (т, 1Н), 7.60 (т, 1Н).

Синтез 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,8-дикарбоновой кислоты 4в.

В одногорлую колбу помещали 0.5 г (1.98 ммоля) 2в, 1 г (9.01 ммоля) диоксида селена, 10 мл сульфолана. Колбу нагревали до температуры 205°С за 40 мин, после чего продолжали нагревание при этой же температуре в течение 5 ч. После охлаждения выпал серый осадок, который переносили в 100 мл воды, отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из ДМФА.



Выход продукта 4в составил 0.46 г (83%). Спектр ЯМР ¹Н: (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 9.02 (с, 1H), 8.97 (д, 1H), 8.85 (д, 1H), 8.50 (д, 1H), 8.37 (д, 1H), 8.15 (т, 1H), 7.90 (т, 1H), 7.64 (т, 1H).

Синтез дихлорангидридов 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,6-, 4,7- и 4,8-дикарбоновых кислот 5а-5в. В одногорлую колбу помещали 0.26 г (0.88 моля) дикарбоновой кислоты 4а-4в, 3 мл тионилхлорида и три капли ДМФА. Раствор кипятили в течение 8 ч, после охлаждения выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход продукта соста-

Nº 1

2022

вил 0.25 г (96%). По данным элементного анали	иза
для $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$:	

Вычислено, %:	С	Н	Cl	Ν	0
	58.03	2.44	21.41	8.46	9.66
Найдено, %:					
для 5а	58.05	2.41	21.41	8.45	
для 5б	58.04	2.42	21.39	8.49	
для 5в	58.0	2.47	21.45	8.42	

Синтез дихлорангидрида терефталоил-*бис*-(3метокси-4-оксибензойной) кислоты 6а-6в проводили по методике, описанной в работе [21].

Синтез сополимеров. К раствору 0.2 г (0.001 моля) 4,4'-диаминодифенилового эфира в 6.07 мл *N*метил-2-пирролидона, охлажденному до -15° С, добавляли 0.0336 г (0.0001 моля) дихлорангидрида 5a-5в и 0.4595 г (0.0009 моля) дихлорангидрида терефталоил-*бис*-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты. Суспензию перемешивали при -15°С в течение 40 мин, после чего снимали охлаждающую баню, вводили 0.1 мл окиси пропилена и, после полного растворения дихлорангидридов, перемешивали при комнатной температуре в течение 4-5 ч. Раствор полимера высаживали в 60 мл этанола. Образовавшиеся полимерные волокна экстрагировали этанолом, затем сушили и растворяли в N-метилпирролидоне. Данные элементного анализа для C₃₃₄₀H₂₅₃₀N₂₂₀O₈₄₀:

С	Н	Ν	0
68.90	4.13	5.03	21.94
68.89	4.11	4.99	
68.87	4.11	5.02	
68.89	4.09	5.0	
	C 68.90 68.89 68.87 68.89	C H 68.90 4.13 68.89 4.11 68.87 4.11 68.89 4.09	C H N 68.90 4.13 5.03 68.89 4.11 4.99 68.87 4.11 5.02 68.89 4.09 5.0

Расчет выполнен для сополимеров 6а-6в с (m + n) = 100.

Синтез металл-полимерных комплексов европия 7а–7в. В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, помещали 0.1508 г (0.239 ммоля) полиамида 6а–6в, содержащего 10% пиридил-хинолиновых звеньев, растворенного в 4 мл N-метилпирролидона. К раствору полимера добавляли 0.0196 г (0.239 ммоля) Eu(TTA)₃. Смесь нагревали в течение 10 ч при температуре 90°С. Затем охлаждали до комнатной температуры и высаживали в 60 мл этанола. Образовавшиеся полимерные волокна экстрагировали этанолом, сушили и растворяли в N-метилпирролидоне. По данным элементного анализа:

Вычислено, %:	С	Η	Ν	0	S	F	Eu
	64.98	3.82	4.43	20.74	1.38	2.46	2.19
Найдено, %:	С	Н	Ν	Eu			
для 7а	67.68	4.03	4.84	0.69			
для 7б	68.01	4.06	4.89	0.51			
для 7в	68.65	4.11	4.99	0.1			

Расчеты выполнены для сополимеров 7a-7в с (m + n) = 100; для сополимеров 7a-7в с (n + p + q) = 100, для случая прохождения реакции комплексообразования на 100%.

Из полученных растворов полимеров на стеклянных подложках отливали пленки, которые сушили при температуре 100°С до постоянной массы. Толщина пленок 25 мкм.

Методика приведена для металл-полимерного комплекса 7а, содержащего 10% пиридил-хинолиновых звеньев при эквимольном соотношении пиридил-хинолиновое звено : Eu(TTA)₃.

Спектры ЯМР ¹Н для 1%-х растворов в ДМСО-d₆ регистрировали на спектрометре "Avance-400" ("Bruker", Германия) с рабочей частотой на ядрах ЯМР ¹Н – 400 МГц, внутренний стандарт Me_4Si .

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурьеспектрометре "Vertex 70" фирмы "Bruker" при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см⁻¹ (разрешение 4 см⁻¹, число сканов – 30) с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения (**OHIIBO**) Рike с рабочим элементом, изготовленным из ZnSe. При регистрации спектров ОНПВО вводили поправку, учитывающую глубину проникновения в зависимости от длины волны. При использовании метода ОНПВО длину пути луча через образец определяли глубиной его проникновения в образец. При одинаковой жесткости пленок и одинаковом прижиме можно также одинаковыми считать и толщину образцов.

Механические характеристики пленок сополиамидов и комплексов при комнатной температуре определяли в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной установки для механических испытаний "AG-100kNX Plus" ("Shimadzu", Япония). В процессе испытаний определяли следующие характеристики пленок: модуль упругости *E*, предел пластичности σ_n , прочность σ_p и предельную деформацию до разрушения ε_p .

Термостойкость исследуемых пленок определяли методом термогравиметрического анализа с помощью установки совмещенного термического анализа "DTG-60" ("Shimadzu", Япония). Образцы массой ~5 мг нагревали в открытом корундовом тигле в воздушной атмосфере до 600°С со скоростью 5 град/мин. По полученным кривым изменения массы в процессе нагревания находили индексы термостойкости материала T_5 и T_{10} – температура, по достижении которой в ходе нагревания масса полимера или комплекса снижалась на 5 и 10% соответственно. Одновременно с кривыми ТГА регистрировали тепловые эффекты процессов, проходящих при нагревании образцов (кривые ДТА). Сигнал, фиксируемый на этих кривых – разница температуры образца и контрольного тигля в канале сравнения прибора как функция температуры нагревания.

Молекулярные массы сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в соответствии с методикой [22].

Спектры люминесценции полимерных пленок снимали на спектрофлуориметре "LS-100" фирмы "PTI". Использовали ширину щелей монохроматоров возбуждения и регистрации 1 мм при обратной линейной дисперсии 4 нм/мм. Фотолюминесценцию возбуждали при длине волны 360—380 нм в полосе поглощения формируемого металл-полимерного комплекса с ионами Eu¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дикарбоновые кислоты пиридил-2-(пиридин-2-ил)хинолинового ряда, которые можно использовать для синтеза полимерных лигандов методом поликонденсации, в литературе не описаны. Для получения их близких аналогов – дикарбоновых кислот с фрагментами 2-фенилхинолина – применяют реакцию Дебнера [23], которая заключается во взаимодействии аминобензойных кислот с бензальдегидом и пировиноградной кислотой, или реакцию Пфитцингера [24], где в качестве исходных соединений выступают эфиры изатинкарбоновых кислот. Оба эти подхода не лишены недостатков, связанных с необходимостью синтеза промежуточных соединений, использованием дорогостоящих реагентов и невысоким выходом целевого продукта.

В настояшей работе предложен новый способ получения 2-(пиридин-2-ил)хинолиндикарбоновых кислот, который состоит в синтезе 6-, 7- или 8-метил-2-(пиридин-2-ил)хинолин-4-карбоновых кислот с последующим окислением метильных групп в карбоксильные. В соответствии с этим подходом на первом этапе были синтезированы 5-, 6- и 7-метилизатины 1а-1в (схема 1), взаимодействием которых с 2-ацетилпиридином в условиях реакции Пфитцингера были получены 6-, 7- и 8-метил-2-(пиридин-2-ил)хинолин-4-карбоновые кислоты 2а-2в соответственно. Метильные группы соединений 2а, 2б окислялись диоксидом селена до альдегидных групп, при этом были получены соответствующие альдегиды За, Зб. Окислением альдегидных групп соединений За, 36 перекисью водорода синтезированы 2-(пиридин-2ил)хинолин-4,6- и 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,7дикарбоновые кислоты 4а, 4б соответственно:





Что же касается 8-формил-2-(пиридин-2-ил)хинолин-4-карбоновой кислоты, то в чистом виде ее выделить не удалось, поскольку метильная группа соединения 2в, находящаяся рядом с атомом азота хинолинового цикла, обладает высокой химической активностью и при окислении ее диоксидом селена в условиях, использованных для получения 3а, 3б, образуется трудноразделимая смесь альдегида и дикарбоновой кислоты. Поэтому 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,8-дикарбоновая кислота 4в была синтезирована непосредственно

из 2в с использованием значительного избытка диоксида селена (схема 1).

При синтезе базовых пиридил-хинолинсодержащих полимеров, которые могут выступать в качестве макромолекулярных лигандов, для создания МПК были использованы полиамиды, поскольку эти полимеры характеризуются хорошими деформационно-прочностными свойствами, высокой термической стабильностью и растворимостью в амидных растворителях. Для получения полимеров применялся метод низкотемпературной поликонденсации [25]:



где *m* = 10% (6а-6в).

Схема 2.

В качестве второго сомономера для проведения реакции поликонденсации был выбран дихлорангидрид терефталоил-*бис*-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты, поскольку получаемые на его основе полимеры обладают высокой молекулярной массой и хорошими деформационно-прочностными и термическими свойствами. В роли диаминной компоненты выступал 4,4'-диаминодифениловый эфир, так как мостиковый атом кислорода в его структуре оказывает положительное влияние на растворимость полимеров.

Были синтезированы сополиамиды, содержащие 10 мол. % пиридил-хинолиновых звеньев 6а—6в. При выборе соотношения комплексообразующих и нейтральных звеньев в сополимере учитывались следующие соображения: с одной стороны, содержание комплексных фрагментов в МПК должно быть достаточным для проявления заметных люминесцентных свойств, с другой – это содержание не должно быть избыточным во избежание эффекта концентрационного тушения люминесценции. При синтезе сополимеров было выбрано соотношение указанных звеньев 1 : 9, основанием послужили данные предыдущих работ, в которых было показано, что это соотношение является оптимальным [25].

Молекулярная масса сополиамидов, определенная с помощью метода гель-проникающей хроматографии, для 6а составила 41×10^3 , для 66 — 39×10^3 и для 6в — 38.5×10^3 .

Согласно литературным данным [26, 27], МПК европия обычно получают взаимодействием полимеров (схема 3), содержащих лигандные группы, с низкомолекулярным комплексом Eu(TTA)₃:



Степень модификации полимеров была определена с помощью элементного анализа. Показано, что количество пиридил-хинолиновых групп полимерной цепи, вступивших в реакцию с Еи(ТТА)₃, составляет 29 мол. % для сополимера 6а, 21 мол. % для сополимера 6б и 4% для сополимера 6в. Эти результаты были подтверждены данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах металл-полимерных комплексов 7а, 76 наблюдается заметное, по сравнению с исходными полимерами ба и 66, уменьшение интенсивности полосы 1667 см⁻¹, которую можно отнести к колебанию связи С=N пиридил-хинолинового фрагмента. Причем эти изменения больше для 7а, нежели для 7б. Одновременно с этим в спектрах 7а, 7б увеличивается интенсивность полосы в области 715 см⁻¹, относящаяся к тиофеновому циклу [28], причем интенсивность этого сигнала для 7а выше, чем для 76. В ИК-спектре 7в после проведения реакции

не наблюдается изменений, что указывает на отсутствие комплексообразования.

Как видно из табл. 1, все полученные в работе сополиамиды и комплексы на их основе образуют прочные нехрупкие пленки (прочность 130–160 МПа, а предельная деформация до разрушения — выше 10%), характеризуемые повышенной жесткостью (модуль упругости — выше 4 ГПа).

Формирование комплекса с европием приводит к заметному росту модуля упругости материала по сравнению с пленками соответствующих сополиамидов: значения E образцов 7а и 76 превышают этот показатель исходных сополиамидов ба и 6б, а для пленок 6в и 7в — значения E идентичны (табл. 1). Однако в результате формирования комплекса, зарегистрировано определенное снижение деформационного ресурса материала до разрушения (табл. 1, образцы 6а, 7а и 6б, 76). По-видимому, формирование на полимерных цепях массивных боковых группировок Eu(TTA)₃ пре-

Полимер	<i>Е</i> , ГПа	σ _п , МПа	σ _p , МПа	ε _p , %	<i>T</i> ₅ , °C	T_{10} , °C
6a	4.16 ± 0.23	119 ± 4	132 ± 4	35 ± 2	346	359
7a	4.62 ± 0.29	132 ± 4	137 ± 4	12 ± 2	346	359
6б	4.65 ± 0.16	153 ± 3	155 ± 2	26 ± 3	328	350
7б	4.43 ± 0.19	143 ± 3	141 ± 3	15 ± 2	347	360
6в	4.11 ± 0.12	107 ± 2	163 ± 4	39 ± 3	348	362
7в	4.09 ± 0.18	118 ± 4	158 ± 3	35 ± 3	347	360

Таблица 1. Механические и термические свойства пленок сополиамидов и комплексов с европием

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022



Рис. 1. Деформационные кривые пленок 6а (1), 7а (2), 6б (3), 76 (4), 6в (5) и 7в (6).

пятствует взаимной укладке макроцепей, приводит к определенной гетерогенизации структуры материала и появлению в нем внутренних напряжений.

Испытанные пленки 6а-6в и 7а-7в демонстрируют пластический характер деформирования (рис. 1) с реализацией на деформационных кривых предела пластичности в виде резкого перегиба или локального максимума. Важно отметить, что для всех исследованных материалов разрушение образцов происходит при деформациях, превышающих те, при которых реализуется предел пластичности, т.е. в области необратимых деформаций.



Рис. 2. Кривые ДТА пленки сополиамидов 6а (*1*) и комплекса 7а (*2*).

Результаты ТГА (табл. 1) типичны для полимерных материалов со структурой сополиамидов. Пленки характеризуются довольно высокой термостойкостью: значение T₁₀ для всех испытанных пленок находится в диапазоне температуры 350-360°С. Следует отметить, что формирование комплекса на сополиамидах не отразилось на величине показателей термостойкости материала (табл. 1): эти показатели для пленок ба и 7а (материал с максимальной концентрацией комплексов) идентичны. Возможной причиной данного эффекта является весьма низкая массовая доля групп Eu(TTA)₃ в исследуемых материалах (менее 3% общей массы пленки лля наиболее насышенного комплексами образца 7а). При этом само по себе отщепление - отрыв групп Еи(ТТА), от полимерных цепей в результате термостимулированного разрушения координационных связей – не приведет к понижению массы образца, регистрируемому в процессе ТГА. Для регистрации массового эффекта должно произойти разрушение самих групп с выделением летучих продуктов, а этот процесс, по-видимому, проходит в той же области температуры, что и интенсивная фаза деструкции полимерных цепей, т.е. при значениях температуры, превосходящих Т₁₀. В силу наложения довольно слабого массового эффекта от деструкции комплекса на гораздо более интенсивное понижение массы образца в процессе деструкции полимера выделить первый из этих процессов на фоне второго на кривых ТГА затруднительно.

Определенное подтверждение сформулированного выше предположения удалось получить при



Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции МПК 7а (*1*), 76 (*2*) и 7в (*3*).

анализе кривых ДТА изучаемых образцов (рис. 2). На этих кривых отчетливо видны два экзотермических процесса в областях температуры 330–390 и 400–545°С. При этом значения температуры максимума первого процесса (356–357°С) полностью совпадают для сравниваемых образцов, в то время как максимум высокотемпературного процесса в пленке комплекса 7а (488°С) смещен на девять градусов в область низких значений температуры по отношению к максимуму интенсивности того же процесса в полимере 6а.

Основной задачей настоящей работы было исследование оптических свойств синтезированных МПК, а именно изучение влияния положения заместителей в хинолиновом фрагменте на интенсивность спектра фотолюминесценции полученных полимерных пленок.

Анализ спектров возбуждения люминесценции МПК 7а-7в (рис. 3) показал, что есть возможность возбуждать люминесценцию как в области 385 нм, так и в видимой области спектра при 418 нм.

Синтезированные МПК 7а и 76 обладают интенсивной люминесценцией в области 610– 620 нм. Исследование спектров люминесценции показало, что полоса люминесценции МПК 7а–7в в диапазоне от 550 до 750 нм представляет квазилинейный спектр с характерными пиками при 580, 593, 616, 652 и 698 нм (рис. 4). Указанные пики могут быть связаны с оптическими переходами из возбужденного состояния ⁵D₀ в основное ⁷F_J (J = 0-6). Данный факт позволяет полагать природу спектра, связанную именно с Eu³⁺.



Рис. 4. Спектры люминесценции МПК 7a (1), 76 (2, 4) и 7в (3). Возбуждение излучением 385 (1-3) и 418 нм (4).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022

Оказалось, что максимальная интенсивность люминесценции в полосе испускания Eu³⁺ наблюдается для металл-полимерного комплекса 7а с амидной группой в положении 6 (рис. 3, кривая *I*). Минимум интенсивности в спектре испускания прослеживается для металл-полимерного комплекса в основе 7в, содержащего амидную группу в положении 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые мономеры для поликонденсации – дихлорангидриды 2-(пиридин-2ил)хинолин-4,6-, 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,7и 2-(пиридин-2-ил)хинолин-4,8-дикарбоновых кислот, на основе которых получены макромолекулярные лиганды – сополиамиды с пиридил-хинолиновыми звеньями в основной цепи и их металл-полимерные комплексы с Eu(TTA)₃. Показано, что интенсивность люминесценции для металл-полимерных комплексов зависит от содержания комплексных фрагментов в сополимере, определяемого, в свою очередь, положением заместителя в пиридил-хинолиновом фрагменте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. He G., Yan N., Kong H., Yin Sh., Ding L., Qu Sh., Fang Y. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 703.
- Huang F., Shih P.-I., Shu Ch.-F., Chi Y., Jen A.K.-Y. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 361.
- Lee J.F., Chung Hsu S.L., Lee P., Chuang H.Y., Yang M.L., Chen J.S., Chou W.Y. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2010. V. 94. P. 1166.
- Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Petukhova M.V., Karasev V.E. // Polymer Science B. 2006. V. 48. № 8. P. 194.
- 5. Karpenko A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // Luminescence. 2011. V. 26. P. 223.
- Kallistratos G., Pfau A., Ossowski B. // Naturwissenschaften. 1960. V. 47. P. 468.
- Laguna E.M., Olsen P.M., Sterling M.D., Eichler J.F., *Rheingold A.L., Larsen C.H.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 23. P. 12231.
- Campagna S., Mamo A., Stille J.K.J. // Chem. Soc. 1991. № 10. P. 2545.
- Zhang Jun, Yang Wen-Bin, Wu Xiao-Yuan, Kuang Xiao-Fei, Lu Can-Zhong // Dalton Transact. 2015. V. 44. № 30. P. 13586.
- Hao Hu-Jun, Lin Cui-Wu, Yin Xian-Hong, Hu Fei-Long, Zhuang Yue // Acta Crystallogr. 2010. V. 66. № 2. P. 113.
- Yakimanskii A.V., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Anan'eva T.D., Smyslov R.Yu., Nekrasova T.N., Loretsyan N.L., Bochkarev M.N., Il'ichev V.A., Konev A.N. // J. Opt. Technol. 2011. V. 78. № 7. P. 430.
- 12. Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Loretsyan N.L., Anan'eva T.D., Smyslov R.Yu., Nekrasova T.N., Smir-

nov M.A., Popova E.N., Yakimanskii A.V. // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 1–2. P. 89.

- Гойхман М.Я., Подешво И.В., Лорецян Н.Л., Гофман И.В., Смыслов Р.Ю., Некрасова Т.Н., Смирнова В.Е., Полевой А.А., Якиманский А.В. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2012. № 5. С. 961.
- Pulyalina A. Yu., Polotskaya G.A., Goikhman M. Ya., Podeshvo I.V., Gulii N.S., Shugurov S.M., Tataurov M.V., Toikka A.M. // Polym. Int. J. 2017. V. 66. № 12. P. 1873.
- 15. Magdesieva T.V., Dolganov A.V., Latyshev G.V., Yakimanskii A.V., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Lukashev N.V.// Russ. J. Org. Chem. 2011. V. 47. № 1. P. 62.
- 16. Goikhman M.Y., Gofman I.V., Podeshvo I.V., Aleksandrova E. L., Pozdnyakov A. O., Kudryavtsev V. V. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 7. P. 1045.
- Гойхман М.Я., Подешво И.В., Якиманский А.В., Лорецян Н.Л., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю. Пат. 2450025 Россия // Б.И. 2012. № 13. С. 12.
- Pfitzinger W. // Journal f
 ür Praktische Chemie. 1902. V. 66. P. 263.
- Гойхман М.Я., Гулий Н.С., Подешво И.В., Гофман И.В., Полоцкая Г.А., Лорецян Н.Л., Смирнова В.Е., Якиманский А.В. // Сб. науч. тр. "Физикохимия полимеров: синтез, свойства, применение". Тверь, 2014. Вып. 20. С. 172.
- 20. Grimshaw J., Begley W.J. // Synthesis. 1974. № 7. P. 496.
- Гойхман М.Я., Подешво И.В., Михайлов Г.М., Баклагина Ю.Г., Кудрявцев В.В., Лукасов С.В., Лебедева М.Ф., Боброва Н.В., Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н., Михайлова М.В., Дейнеко И.П. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 11. С. 312.
- Krasikov V.D., Pokhvoshchev Y.V., Malakhova I.I., Gorshkov N.I., Gulii N.S., Podeshvo I.V., Goikhman M.Ya., Yakimansky A.V. // Int. J. Polym. Anal. Character. 2017. V. 22. № 5. P. 1.
- 23. *Saeed A.E.M., Elhadi S.A.* // Synth. Commun. 2011. V. 41. P. 1435.
- Di Fonzo M., Saracini C. // Farmaco, Edizione Scientifica. 1956. V. 11. P. 221.
- Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Borisova N.E., Loretsyan N.L., Gofman I.V., Smyslov R. Yu., Gulii N.S., Valieva I.A., Krasnopeeva E.L., Litvinova L.S., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 1. P. 42.
- 26. Zhao Q., Jianq C., Shi M., Li F., Yi T., Cao Y., Huang C. // Organometallics. 2006. V. 25. P. 3631.
- 27. Dandekar M.P., Kondawar S. B., Itankar S.G., Nandanwar D.V. // Proc. Mater. Sci. 2015. V. 10. P. 580.
- Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012.

___ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ _____ Полимеры

УДК 541(64+14):547.538.141

СИНТЕЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С *П*-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОПРОПИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

© 2022 г. К. Г. Гулиев^{а,*}, А. Э. Рзаева^а, Н. Я. Ищенко^а, А. М. Гулиев^а

^а Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана Az5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124, Азербайджан *e-mail: kazimguliyev46@gmail.com Поступила в редакцию 01.05.2021 г. После доработки 05.10.2021 г. Принята к публикации 19.10.2021 г.

Проведена радикальная сополимеризация *n*-фенилзамещенных циклопропилметакрилатов со стиролом. Получен новый циклопропансодержащий негативный фоточувствительный сополимер. Установлены состав и структура полученного сополимера. Определены значения констант относительной активности мономеров и рассчитаны параметры *Q*-*e* по Алфрею-Прайсу. Выявлена зависимость фоточувствительности от состава сополимера. Синтезированный сополимер имеет фоточувствительность 55.3–56.0 см²/Дж и может быть использован для создания негативного фоторезистного материала.

DOI: 10.31857/S2308113922010016

В последнее время синтез новых фоточувствительных полимеров с заданными свойствами является актуальной задачей. В связи с расширением областей их применения в микроэлектронике, фотолитографии, голографии, в фотоотверждаемых покрытиях и т.д. [1–4].

Условия применения фоторезиста определяются его целевым назначением и требуют расширения ассортимента фоточувствительных материалов. Поэтому интерес специалистов к получению новых типов негативных фоторезистов, отвечающих современным требованиям, не ослабевает [5–8].

Известно, что высокомолекулярные соединения на основе метакрилатных мономеров активно применяются в микроэлектронике в качестве высокоэффективных фото- и электронорезистов при изготовлении интегральных микросхем. Так, новые акрилатные мономеры и полимеры на их основе обладают высокой чувствительностью к различным источникам облучения [9–11]. Функциональнозамещенные полициклопропилсодержащие полимеры также весьма перспективны в плане создания новых фоточувствительных материалов. Синтез таких полимеров был обусловлен, прежде всего, наличием в их составе макромолекул реакционных функциональных фрагментов различной природы в виде боковых радикалов, в частности циклопропансодержащих.

Настоящая работа является продолжением исследований, проведенных ранее в области сополимеризации функциональнозамещенных циклопропилстиролов [12—19].

Основная цель представленного исследования заключается в разработке нового негативного фоторезиста на основе *n*-фенилзамещенных циклопропилметакрилатов. Синтез мономеров был осуществлен взаимодействием метакрилоилхлорида с соответствующим *n*-замещенным фенилциклопропанолом в присутствии третичного амина:

где R = Cl (соединение 1) и NO₂ (соединение 2).

Наличие в макромолекулах синтезированных циклопропилзамещенных полиметакрилатов напряженных циклопропильных групп должно придать сополимерам высокую чувствительность к различным видам облучения. Кроме того, указанные сополимеры могут служить подходящими оптически прозрачными полимерными материалами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2-п-фенилзамещенных-1оксиметилциклопропилметакрилатов. Общая методика

В колбу с обратным холодильником помещали 0.5 моля (74 г) 2-*n*-хлор-фенил-1-гидроксиметилциклопропана в среде третичного амина, затем при 30°С в течение 2 ч при перемешивании по каплям добавляли 0.6 моля метакрилоилхлорида в 30 мл абсолютного бензола. После завершения реакции смесь экстрагировали, сушили и отгоняли сначала легкие фракции, а затем перегоняли основную фракцию при пониженном давлении. Аналогично синтезировали соединение 2.

В ИК-спектрах соединений 1, 2 содержатся полосы поглощения в области 1435–1440 и 3095–3100 см⁻¹ ($v_{c-н \, цикла}$), 2880, 2940, 2980 см⁻¹ ($v_{c-н \, алиф}$), 750–760 см⁻¹ (v_{Cl}), 1365 и 1335 см⁻¹ (NO₂).

2-пара-хлорфенил-1-оксиметилциклопропилметакрилат (1). Выход продукта составил 96%; температура кипения $T_{\text{кип}} = 110-115^{\circ}\text{C}$ (3 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.4105$, $d_4^{20} = 0.970$, $MR_D = 63.787$. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 7.36 м (4H_{аром}), 1.88 м (1H, СН_{циклопроп}), 2.63 м (1H, СН_{циклопроп}), 1.58 м (1H, СН_{2ЦИКлопроп}), 1.64 м (1H, СН_{2ЦИКЛОПРОП}), 4.11 д (2H, СН₂O), 5.49 с (1H, СН_{2ВИНИЛ. Г}), 5.92 с (1H, СН_{2ВИНИЛ. Г}), 1.66 с (3H, CH₃-C=).

	С	Н	Cl
Найдено, %:	67.24	5.57	14.81
Вычислено, % для C ₁₄ H ₁₅ O ₂ Cl:	67.07	5.98	14.17

2-пара-нитрофенил-1-оксиметилциклопропилметакрилат (2). Выход продукта составил 94%; $T_{\text{кип}} = 117-125^{\circ}\text{C}$ (3 мм рт.ст), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4080$, $d_{4}^{20} = 0.950$, $MR_{\text{D}} = 67.585$. Спектр ЯМР ¹Н (δ , м.д.): 7.60 м (4H_{аром}), 2.18 м (1H, CH_{циклопроп}), 2.70 м (1H, CH_{циклопроп}), 1.66 м (1H, CH_{2циклопроп}), 1.72 м (1H, CH_{2циклопроп}), 4.22 д (2H, CH₂O), 5.66 с (1H, CH_{2ви-}_{нил. г}), 6.01 с (1H, CH_{2винил. г}), 1.89 с (3H, CH₃-C=).

	-		
Найдено, %:	64.73	5.18	5.66
Вычислено, % для C ₁₄ H ₁₅ O ₄ N:	64.36	5.75	5.36

Сополимеризацию синтезированных мономеров со стиролом осуществляли в запаянных в атмосфере азота ампулах в растворе бензола. Суммарная концентрация исходных мономеров была постоянной и составляла 1.0 моль/л, а соотношение исходных мономеров менялось (табл. 1). Полимеризационной раствор, содержащий мономер и инициатор ДАК, помещали в стеклянную ампулу, смесь продували потоком бескислородного азота в течение 10 мин, после чего пробирку плотно закрывали и помещали в термостат при 343 К. Количество инициатора составляло 0.4 моль/л от суммарной массы сомономеров. Образовавшийся сополимер очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора в метанол и сушили при остаточном давлении (15–20 мм рт. ст.) и температуре 30°С до постоянной массы.

Турбидиметрическое титрование проводили при 20°С на спектрофотометре КФК-2 ($\lambda = 590$ нм). Для титрования 0.03 г сополимера растворяли в 5 мл бензола и при перемешивании добавляли 0.1 мл осадителя (гексан).

Характеристическую вязкость определяли в бензоле в вискозиметре Уббелоде: [η] = 0.92–0.93 дл/г. Состав сополимеров устанавливали по данным элементного анализа.

ИК-спектры сополимеров записывали на приборе "AgilentCary 630 FTIR", спектры ЯМР¹Н регистрировали на спектрометре "Bruker AFR-300" в CDCl₃, химические сдвиги определяли относительно тетраметилсилана. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом газожидкостной хроматографии.

Сополимер *n*-хлорфенил-циклопропил-МА со стиролом.

	C	Н	CI
Найдено, %:	74.22	6.34	10.57
Вычислено, % для C ₂₂ H ₂₃ O ₂ Cl:	74.47	6.48	10.01

Сополимер *n*-нитрофенил-циклопропил-МА со стиролом.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	72.61	6.10	3.46
Вычислено, % для C ₂₂ H ₂₃ O ₄ N:	72.32	6.30	3.83

Как видно из табл. 1, состав сополимеров изменяется в широком диапазоне при различных соотношениях исходных мономеров. Реакционная система остается гомогенной в бензоле, вплоть до конверсии 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все полученные сополимеры после очистки и сушки представляли собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах, но нерастворимые в низших спиртах и диэтиловом эфире.

СИНТЕЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Состав исхо, мол	дной смеси, 1. %	Состав соп мол	олимеров*, 1. %	r_1	<i>r</i> ₂	Q_1	<i>e</i> ₁	$r_1 r_2$
M ₁	M ₂	m ₁	m ₂					
			Сопол	имер 1 со сти	пролом			
10	90	25.38	74.62	0.38 ± 0.03	0.22 ± 0.02	1.26 ± 0.01	0.77 ± 0.02	0.0836
25	75	40.12	59.88					
50	50	53.06	46.94					
75	25	66.56	33.44					
90	10	81.19	18.81					
			Сопол	имер 2 со сти	пролом			
10	90	27.01	72.99	0.41 ± 0.03	0.20 ± 0.02	1.39 ± 0.01	0.78 ± 0.02	0.0820
25	75	41.53	58.47					
50	50	54.02	45.98					
75	25	67.64	32.36					
90	10	82.11	17.89					

Таблица 1. Сополимеризация соединений 1 и 2 (M₁) со стиролом (M₂)

*Состав сополимеров определяли при глубинах преврашения 5-10%.

В результате проведенных исследований впервые были получены с высоким выходом образцы сополимеров со стиролом разного состава. Выявлено, что сополимеры стирола с мономером 2 на высоких степенях конверсии обогащены звеньями последнего. Установление структуры всех синтезированных сополимеров доказано ИК-спектрами (рис. 1). Полосы поглощения в ИК-спектре



Рис. 1. ИК-спектры пленки сополимера на основе 2-*n*-хлорфенил-1-оксиметилциклопропилметакрилата и стирола. Время облучения 0 (*1*), 10 (*2*), 15 (*3*) и 40 с (*4*).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022



Рис. 2. ЯМР-спектр сополимера стирола с *n*-хлорфенилциклопропилметакрилатом.

исходного мономера при 950 и $1635-1640 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к деформационным и валентным колебаниям винильной группы, при сополимеризации полностью исчезают. Полосы поглощения, характерные для бензольного (1490, 1510, 1605 см⁻¹) и циклопропанового (1035–1040 см⁻¹) кольца, после полимеризации сохраняются. Полосы 1720 и 1110 см⁻¹, характерные для связей >C=O и -O- соответственно, присутствуют в ИК-спектрах сополимеров.

В ЯМР-спектре (рис. 2) сополимера отчетливо проявляются резонансные сигналы, относящиеся к протонам бензольного ядра ($\delta = 6.80-$ 7.20 м.д.) и циклопропанового кольца ($\delta = 1.58-$



Рис. 3. Микроструктура сополимера стирола с *n*-хлорфенилциклопропилметакрилатом: *1* – длина блоков метакрилата, *2* – длина блоков стирола, *3* – параметр блочности *R*.

2.70 м.д.), а сигналы протонов винильной группы $(\delta = 5.10-6.65 \text{ м.д.})$ в спектре ЯМР отсутствуют. Результаты спектральных анализов показывают, что сополимеризация протекает только за счет раскрытия двойных связей без участия циклопропанового фрагмента с сохранением остальных реакционноспособных функциональных групп мономера 2.

Константы сополимеризации были определены по методу Файнмана и Росса с использованием данных элементного анализа, а параметры О и е – по методу [20]. С целью более подробного исследования структуры синтезированных сополимеров (сополимера *п*-хлорфенил-циклопропилметакрилат со стиролом) по уравнениям из работы [21] была рассчитана длина блоков L и значение параметра блочности *R* (рис. 3). Длина блоков метакрилатов увеличивается с повышением их доли в составе сополимера. Из полученных результатов следует, что значения скорости полимеризации п-фенилзамещенных циклопропилметакрилатов 1 и 2 в условиях радикальной сополимеризации близки. Соответственно близки рассчитанные значения параметров Q и е для обоих мономеров, т.е. в указанных условиях хлор и нитрогруппа оказывают практически одинаковое влияние на активность двойной связи в молекуле синтезированных мономеров 1 и 2.

Синтезированные сополимеры образуют прочные, прозрачные и эластичные пленки (светопропускание 89%, $n_D^{20} = 1.6110$), обладающие высокими механическими свойствами и хорошей термической стабильностью.

Сополимеры на основе циклопропилзамещенных метакрилатов и стирола являются устойчивыми до 300–350°С, потеря массы при 380°С



Рис. 4. Кривые ТГА сополимеров стирола с мономером 1 (1) и мономером 2 (2).

составляет ~6% (рис. 4). Следовательно, в реальных условиях термообработки проявленного изображения в слоях негативных фоторезистов на основе указанных сополимеров (~250°С, 20 мин) из соответствующих полимерных пленок не выделяются летучие продукты, что повышает защитные свойства резистов.

Наличие в боковых звеньях макромолекул синтезированных сополимеров реакционноспособных группировок способствует сшивке под действием УФ-облучения. Это новый тип негативных фоточувствительных полимеров.

Из данных табл. 2 видно, что исследуемые сополимеры обладают высокими фоточувствительными характеристиками, соответствующими современным требованиям микроэлектроники, и могут быть использованы в качестве фоторезистов для изготовления интегральных микросхем с субмикронными размерами элементов.

Фотохимические исследования синтезированных сополимеров показали, что предполагаемая схема структурирования аналогична, приведенной в работе [22]. Благодаря наличию в макромолекулах сильнопоглощающих световую энергию фрагментов с циклопропановыми фрагментами, синтезированные сополимеры являются фоточувствительными.

Процесс структурирования полученных циклопропансодержащих сополимеров был изучен ИК-спектроскопией. Показано, что в зависимости от продолжительности облучения (10–60 с) интенсивность максимумов полос поглощения, характерных для циклопропанового кольца (1030–1035 см⁻¹), связи С–СІ (675 см⁻¹) и карбонильной группы (1720 см⁻¹), значительно падает,

Сополимер стирола с соединением	Концентрация, мас. %	Толщина пленки, мкм	Фоточувствительность, см ² /Дж	
1	5.0	0.15	54.4	
	8.0	0.15	55.3	
	10.0	0.20	51.4	
2	5.0	0.15	55.2	
	8.0	0.15	56.0	
	10.0	0.20	53.2	

Таблица 2. Фоточувствительность сополимеров на основе циклопропилзамещенных полиметакрилатов



Рис. 5. Зависимость фоточувствительности (Φ) сополимеров от их состава: *1* – сополимер стирола с мономером 1, *2* – сополимер стирола с мономером 2.



Рис. 6. Изменение УФ-спектров при облучении сополимера стирола с мономером 2. Время облучения 0 (1), 10 (2), 30 (3), 100 (4), 200 (5) и 600 с (6).

а затем эти полосы практически полностью исчезают (см. рис. 1). Данный факт указывает на то, что процесс структурирования протекает за счет циклопропанового кольца, карбонильной группы и связи C–Cl.

Полоса поглощения при 1720 см⁻¹, характерная для карбонильной группы в сложноэфирном фрагменте и находящейся в сопряжении с циклопропановой, после облучения смещается до 1740 см⁻¹, что, вероятно, связано с раскрытием циклопропанового кольца и нарушением сопряжения.

Установлено, что фоточувствительность сополимеров находится в прямой зависимости от содержания звеньев 1, 2 и с увеличением их содержания фоточувствительность увеличивается (рис. 5).

Влияние облучения на фоточувствительные сополимеры было показано по УФ-спектрам (рис. 6). При облучении достаточно очевидно прогрессирующее уменьшение или исчезновение фотоактивных фрагментов. Облучение приводит к быстрому уменьшению интенсивности максимумов 296 и 300 нм и почти полному их исчезновению в течение 6 мин облучения.

Таким образом, наличие в макромолекулах сополимеров циклопропанового кольца, атомов хлора и карбонильных групп позволило создать на базе сополимера материал с высокой фоточувствительностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Daniel J.C., Savas K., Faiz R. // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2017. V. 35. № 1. P. 011601.
- Daniel J.C., Jason T.W., Rajan P., Faiz R. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. № 2. P. 025010.
- 3. Jing Q., Jianfang C., Zhoggang W., Xiuyou H., Mingshan Z. // Opt. Mater. 2014. V. 36. № 4. P. 804.
- 4. *Kemin W., Rong C., Juming G., Jun N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. № 1. P. 26.
- 5. Gut K. // Proc. Eng. 2012. V. 47. P. 326.
- Kunka D., Mohr J., Nazmov V., Meiser J., Meyer P., Amberger M., Koch F., Schulz J., Walter M., Duttenhofer T. // Microsyst. Technol. 2014. V. 20. № 10–11. P. 2023.
- 7. Pire M., Norvez S., Iliopoulos I., Rossignol B.L., Leibler L. // Polymer. 2011. V. 52. № 23. P. 5243.
- Challioui A., Oulmidi A., Bouammali B., Mahy R., Derouet D., Brosse J.C., Fontaine L. // J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. № 6. P. 1898.
- Shunya İto, Shu Kaneko, Cheol Min Yun, Kei Kobayashi, Masaru Nakagawa // Langmuir. 2014. V. 30. № 24. P. 7127.
- 10. Shekh M.I., Patel D.M., Patel K.P., Patel R.M. // Fibers Polym. 2016. V. 17. № 3. P. 358.
- 11. *Zhang X., Yu Xu, Li L., Yan B., Bao J., Zhang A. //* J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 21. P. 47487.
- 12. *Guliev K.G., Ponomareva G.Z., Guliev A.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 3. P. 488.
- 13. *Guliev K.G., Ponomareva G.Z., Guliev A.M.* // Polymer Science B. 2007. V. 49. № 8. P. 196.

- *Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Мамедли С.Б. //* Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. Т. 10. № 2. С. 183.
- 15. *Guliev K.G., Alieva A.M., Guliev A.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 1. P. 92.
- Guliyev K.G., Rzayeva A.E., Mamedli S.B., Khamedova U.A., Nurullayeva D.R., Guliyev A.M. // World J. Res. Rev. (WJRR). 2017. V. 5. № 5. P. 01.
- Applied Chemistry and Chemical Engineering: Principles, Methodology, and Evaluation Methods / Eds by A.K. Haghi, Lionello Pogliani, Devrim Balköse, Omari V. Mukbaniani, Andrew G. Mercader. Boca Raton: Apple Acad. Press., 2018.
- Гулиев К.Г., Рзаева А.Э., Гулиев А.М., Ищенко Н.Я. // Нефтегазовые технологии и аналитика. 2019. № 4. С. 77.
- 19. *Guliyev K.G., Rzayeva A.E., Aliyeva A.M., Ponomareva G.Z., Dzhafarov R.D., Guliyev A.M.* // Sci. Technol. Polym. Adv. Mater. Georgia. 2019. Ch. 11. P. 149.
- 20. *Ham G.E.* Copolymerization. New York: Interscience, 1964.
- 21. Зильберман Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
- 22. *Guliyev K.G., Rzayeva A.E., Guliyev A.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 9. P. 1131.

———— КОМПОЗИТЫ ————

УДК 541.64:547.458.8:546.23

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА

© 2022 г. Х. Э. Юнусов^{а,*}, А. А. Сарымсаков^а, Ф. М. Туракулов^а

^а Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан 700128 Ташкент, ул. А. Кадыри 76, Узбекистан *e-mail: haydar-yunusov@rambler.ru Поступила в редакцию 07.09.2021 г. После доработки 18.11.2021 г. Принята к публикации 01.12.2021 г.

В водных растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0.97 и степенью полимеризации 810 синтезированы стабилизированные наночастицы селена посредством взаимодействия селенита натрия с аскорбиновой кислотой. Изучены структура, физико-химические свойства растворов натрий-карбоксиметилцеллюлозы, содержащих стабилизированные наночастицы селена. Методом ИК-фурье-спектроскопии выявлено образование металлокомплексов за счет донорноакцепторных взаимодействий между карбоксиметильными группами натрий-карбоксиметилцеллюлозы и наночастицами селена. Методами атомно-силовой микроскопии, УФ-спектроскопии, динамического рассеяния света определены размер и форма наночастиц селена, присутствующих в структуре натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Установлено, что размер и форма наночастиц селена зависит от условий реакции восстановления и концентрации соли селенита натрия в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы.

DOI: 10.31857/S2308113922010089

ВВЕДЕНИЕ

К актуальным вопросам современной химии полимеров относится создание нового поколения оригинальных наноструктурированных полимерных препаратов и медицинских изделий [1, 2]. В последние годы возрастает интерес к микроэлементу селену, который входит в состав антиоксидантной системы защиты организма. В отличие от селенит-ионов (SeO_3^{2-}) наночастицы селена (Se^0) менее токсичны обладают повышенной биосовместимостью с организмом человека, предотвращают или приостанавливают развитие злокачественных опухолей. Полимерные формы препаратов на основе наночастиц селена в отличие от известных противоопухолевых препаратов способны оказывать пролонгированное действие [3].

Наночастицы селена могут быть получены путем восстановления раствора селенита натрия аскорбиновой кислотой и другими восстановителями в присутствии полисахаридов, таких как хитозан, глюкоманнан, целлюлоза, натрий-карбоксиметилцеллюлоза (**Na-KMЦ**) и другие. [4]. Хитозан и Na-KMЦ являются положительно и отрицательно заряженными, биоразлагаемыми, неиммуногенными, нетоксичными, чувствительными к рН полимерами и служат подходящими компонентами для перорального введения в составе широкого спектра биомедицинских и пищевых добавок [5]. Полисахариды и их производные широко применяются в фармацевтической промышленности в качестве систем доставок лекарств [6]. В молекулярной структуре полисахаридов реакционноспособные аминные, гидроксильные или карбоксильные группы оказывают существенное влияние на формирование, стабилизацию и рост наночастиц Se [7].

Синтезированы наночастицы Se размером 50-150 нм в матрице Na-КМЦ методом химического восстановления селенита натрия аскорбиновой кислотой в водных растворах и изучены их физико-химические и антибактериальные свойства. Установлено, что Na-КМЦ, содержащая наночастицы селена, имеет высокие антибактериальные свойства по отношению к грамотрицательным и грамположительным штаммам, которые были выделены из раневой поверхности [8]. Комплексы соединений наночастии Se с низким содержанием селена значительно улучшают биосовместимость наночастиц селена и облегчают экспрессию селенопротеинов. Другим примером химического синтеза наночастиц Se является ионный синтез, индуцированный жидкостью, с селеносульфатом натрия в присутствии стабилизатора поливинилового спирта, который способствует получению сферических наночастиц Se размером 76—150 нм [9].

Изучены процессы формирования наночастиц селена при восстановлении ионов селенита натрия аскорбиновой кислотой в отсутствие и присутствии поливинилпирролидона и показано, что в отсутствие стабилизатора образуются агрегативно неустойчивые наночастицы селена размером 170 нм и выше. В случае использования поливинилпирролидона были синтезированы стабильные наночастицы селена размером 6–57 нм [10].

Цель настоящей работы — исследование формирования стабилизированных наночастиц Se в растворах Na-KMЦ, а также изучение их структуры и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерной матрицей служили промышленные образцы Na-KMЦ со степенью замещения 0.75–0.95 и степенью полимеризации 400–800, получаемые из хлопковой целлюлозы, после очистки от сопутствующих неорганических и органических примесей. Для формирования наночастиц селена в растворах Na-KMЦ использовали водные растворы селенита натрия (Na₂SeO₃), различной концентрации.

Также были использованы 2%-ные водные растворы очищенных образцов Na-KMЦ с разной степенью замещения и степенью полимеризации. Гелевую фракцию из растворов Na-KMЦ удаляли посредством их центрифугирования на лабораторной центрифуге MLW-T23 (Венгрия) при скорости 7000 об/мин в течение 20 мин. Композиции получали следующим способом: в растворы Na-KMЦ при интенсивном механическом перемешивании (1800 об/мин) добавляли расчетные количества 0.1—0.001 М водного раствора соли селенита натрия. Перемешивание осуществляли при 25°C в течение 50 мин до получения однородного раствора.

Химическое восстановление ионов селена в структуре Na-KMЦ до наночастиц проводили при 50°С, добавляя разное количество 0.01 М водного раствора аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$). Для получения дисперсий наночастиц селена в процессе реакции восстановления использовали ультразвуковое диспергирование раствора на диспергаторе марки УЗДН-1, У-4,2 (Россия).

Оптические спектры поглощения растворов снимали на приборе "Specord M210" (Германия) в диапазоне длины волн от 200 до 900 нм. Длина оптического пути составляла 10 мм.

Взаимодействие ионов селенита натрия с функциональными группами Na-KMЦ изучали методом ИК-фурье-спектроскопии на спектрометре "Inventio-S" ("Bruker", Германия). Морфологию поверхностных слоев нанометаллополимеров в пленках, отлитых из растворов Na-KMЦ,

SeO₃²⁻/KMЦ⁻ и Se⁰KMЦ, исследовали с помощью атомно-силового микроскопа "Agilent 5500" ("Agilent", USA). Измерения проводили в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых контилеверов NSG 01. Средний размер наночастиц селена и коэффициент вариации определяли путем обработки соответствующих микрофотографий поверхности пленок по программе MathCad. Гистограммы распределения наночастиц получали по высоте наночастиц в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения.

Рентгенографические исследования образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН - 3М с монохроматизированным Си*К* α -из-лучением при 22 кВ и силе тока 10 мА. Образцы исследовали в виде таблеток. Съемку проводили в интервале $2\theta = 2^{\circ}-52^{\circ}$.

Степень кристалличности χ рассчитывали по оценке интенсивности максимального пика и по формуле [11]

$$X = \frac{I_k}{I_k + KI_a} \times 100\%,$$

где I_k и I_a — интенсивность кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния соответственно, K — поправочный коэффициент.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [12]

$$L = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}.$$

Здесь L – эффективный размер кристаллита (Å); $\lambda = 1.5418$ Å – длина волны; 2 θ – брэгговский угол (град); k = 0.9 – коэффициент, зависящий от формы кристаллита; β – ширина полувысоты пика (град).

Средний размер наночастиц селена (Se⁰) в полимерной матрице определяли методом динамического светорассеяния на приборе "ZETASIZER Nano ZS" (Великобритания), коэффициент вариации определяли путем математического анализа соответствующих микрофотографий в программе MathCad.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время идентифицирован аморфный наноселен, имеющий красную окраску, а также три его кристаллические формы: тригональный [13], α-,β-,γ-моноклинный и ромбоэдрический [14]. Аморфный селен представляет собой неорганический полимер с ковалентно-связанными цепями [15].

Для получения наночастиц селена широко используемым способом является химическое вос-

№ 1

том 64

2022

Очищеннь Na-I	іе образцы КМЦ	Образцы Na-КМЦ после центрифугирования					
C3	СП	растворимая фракция, %	C3	СП	гелевая фракция, %	C3	СП
0.75	210	95.6	0.78	200	4.8	0.12	260
0.75	400	92.8	0.79	410	7.2	0.21	460
0.86	520	97.6	0.87	650	2.4	0.14	690
0.86	600	96.3	0.88	620	3.7	0.12	740
0.95	800	98.5	0.97	810	1.5	0.15	880

Таблица 1. Влияние степени замещения (СЗ) и степени полимеризации (СП) Na-КМЦ на количество и состав растворимых и нерастворимых фракций в воде

становление селенита натрия аскорбиновой кислотой в полимерных матрицах, позволяющих управлять размером и формой формирующихся наночастиц.

Растворимость и степень чистоты Na-KMЦ служат одним из важнейших физико-химических параметров, определяющих возможность их переработки в препараты и изделия медицинского назначения.

Нами исследован состав растворимых и нерастворимых фракций очищенных образцов Na-KMЦ различной степени замещения и степени полимеризации в воде (табл. 1). Как видно, с увеличением степени замещения доля растворимой фракции Na-KMЦ в воде возрастает, что можно объяснить уменьшением интенсивности водородных связей между макромолекулами Na-KMЦ [16].

Установлено что с увеличением значения степени замещения доля растворимой фракции Na-KMЦ в воде растет, а содержание нерастворимой гелевой фракции уменьшается. Также выявлено, что с повышением степени полимеризации при одинаковых значениях степени замещения содержание гелевой фракции увеличивается [16]. При этом состав и свойства растворимых и нерастворимых фракций Na-KMЦ зависят от значений степени замещения и степени полимеризации Na-KMЦ.

Дальнейшие исследования были посвящены формированию и стабилизации ионов и наночастиц селена в полимерных подложках Na-KMЦ и изучению их физико-химических свойств.

Для синтеза стабильных наночастиц селена в качестве реакционной среды был выбран раствор очищенного образца Na-КМЦ со степенью полимеризации 810 и степенью замещения 0.97. Селенсодержащие наноструктуры получали восстановлением селенита натрия аскорбиновой кислотой в присутствии раствора очишенной Na-КМЦ. Соотношение селенит натрия : аскорбиновая кислота составляет 1 : 2, температура 50°С. При восстановлении селенита натрия аскорбиновой кислотой в присутствии водного раствора карбоксиметилцеллюлозы наблюдалось изменение окраски коллоидного раствора от желтоватооранжевого до красно-оранжевого. Известно [17, 18], что образование наночастиц селена с разными размерами и формой вызывают изменения окраски растворов. Восстановление селенита натрия аскорбиной кислотой (C₆H₈O₆) в водных растворах Na-КМЦ протекает согласно уравнению реакции, приволящей к образованию Se⁰ (в виде красно-оранжевого раствора) и дегидроаскорбиновой кислоты [19]:

$$Na_2SeO_3 + 2C_6H_8O_6 =$$

= $Se^0 + 2C_6H_6O_6 + 2NaOH + H_2O$

Схематическое изображение процесса восстановления Se(IV) до наночастиц Se^0 и их стабилизации Na-KMЦ представлено ниже.



_

Однородность формирующихся наночастиц по размерам достигается благодаря тому, что макромолекулы Na-KMЦ, обволакивая наночастицы селена, создают вокруг них заряженную оболочку, препятствующую их агломерации за счет сил электростатического отталкивания.

В водном растворе под воздействием механического перемешивания, при температуре 25° C Na₂SeO₃ диссоцирует на катионы Na⁺ и анионы SeO₃²⁻, а соли Na-KMЦ – на катионы Na⁺ и анионы KMЦ-COO⁻ соответственно.

В процессе восстановления Na₂SeO₃ в при-

сутствии аскорбиновой кислоты анионы SeO_3^{2-} в водных растворах под воздействием ультразвукового диспергирования восстанавливаются до наноразмерного металлического состояния (Se⁰), и аскорбиновая кислота окисляется до диаскорбиновой кислоты (вторая реакция). При этом ультразвуковое диспергирование способствует формированию наночастиц Se меньшего размера.



В процессе формирования наночастиц селена отрицательно заряженные карбоксиметильные группы (–CH₃COO[–]) взаимодействуют с металлической формой наноселена за счет донорно-

акцепторных взаимодействий, образуя металлокомплексы. Предполагаемая схема комплексообразования наночастиц селена с Na-KMЦ приведена ниже.



Для подтверждения данного предположения методом ИК-фурье-спектроскопии были проведены исследования пленок Na-KMЦ, Se⁴⁺KMЦ⁻, Se⁰KMЦ.

Спектры иммобилизованных наночастиц селена отличаются широкими полосами поглощения в области частот валентных колебаний ОН- групп 3400–2800 см⁻¹, 3336.55 см⁻¹, которые характеризуют энергетически неравноценные водородные связи. В области валентных колебаний связей С–Н на спектрах имеются максимумы при 2870.08 см⁻¹, соответствующие асимметричным колебаниям метиленовой группы Na-KMЦ (рис. 1, кривая I).

2022

Nº 1

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64



Рис. 1. ИК-фурье-спектры образцов пленок Na-KMЦ (1), Se⁴⁺KMЦ (2) и Se⁰KMЦ (3). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Полосы поглощения в области 800–1420 см⁻¹ характеризуют плоскостные деформационные колебания гидроксильных групп Na-KMЦ.

Как видно на рис. 1 (кривая *1*), образцы очищенной Na-KMЦ со степенью замещения 0.97 и pH 8.25 имеют полосу поглощения при 1595.13 см⁻¹, относящуюся к карбоксиметилату анионных групп.

При добавлении в раствор очищенной Na-КМЦ со степенью замещения 0.97 и степенью полимеризации 810 растворов селенита натрия pH растворов уменьшается от 8.25 до 7.5. При этом интенсивность полос поглощения при 1589.34 см⁻¹ уменьшается в два раза с появлением новой полосы поглощения при 1732.08 см⁻¹ (рис. 1, кривая 2) за счет формирования комплексов малодиссоцируемой соли Na-КМЦ с ионами селена. Формирование новой полосы поглощения при 1732.08 см⁻¹ характеризует слабодиссоцируемую кислоту H-КМЦ.

При восстановлении ионов селена до наночастиц в присутствии аскорбиновой кислоты в растворе очищенной Na-KMЦ интенсивность полос поглощения при 1589.34 см⁻¹ увеличивается в два раза (рис. 1, кривая *3*), что объясняется расходом аскорбиновой кислоты в реакции восстановления.

Топографию поверхности тонких пленок Na-KMЦ, содержащих стабилизированные наночастицы селена, полученных из водных растворов Na-KMЦ, содержащих наночастицы селена, изучали методом ACM. Полученные данные представлены на рис. 2. На микрофотографиях видно, что при низких концентрациях (0.12%) Na₂SeO₃ образуются сферические монодисперсные наночастицы селена (рис. 2а) размером 8-25 нм. Наблюдается достаточно узкое распределение частиц по размерам, которое имеет нормальный гауссовый характер. Преобладающий размер частиц равен 20 нм, минимальный размер частиц селена 8 нм, а максимальный - 25 нм. (рис. 2а, гистограммы). С повышением концентрации селенита натрия до 0.3% в растворах Na-КМЦ увеличиваются размер и число сферических наночастиц до 9-42 нм (рис. 2б). На гистограмме разброс по размерам наночастиц селена небольшой. Распределение также имеет гауссовый характер, преобладающий размер наночастиц равен 27 нм. минимальный размер наночастиц селена 9 нм, а максимальный – 42 нм (рис. 26, гистограммы).

При дальнейщем увеличении концентрации селенита натрия до 1.7% в растворах Na-KMЦ формирующиеся сферические наночастицы селена приобретают тригональные формы, и их размер достигает 4–28 нм по толщине и 12–60 нм по длине (рис. 2в).

В гистограмме (рис. 26) разброс по размерам наночастиц селена большой. Распределение имеет асимметричное распределение, и преобладающий размер частиц равен 30 нм, минимальный размер частиц селена 12 нм, а максимальный 60 нм (рис. 2в, гистограммы).

Для подтверждения результатов ACM проведены исследования образцов растворов Na-KMЦ,



Рис. 2. АСМ-снимки и гистограммы распределения наночастиц селена по размерам на пленках Se^0 КМЦ. а: сферические монодисперсные наночастицы селена размером 8–25 нм (мольное соотношение Na-KMЦ : Na₂SeO₃ (0.08 : $(2 \times 10^{-5}) 0.12\%$ Na₂SeO₃); б: сферические монодисперсные наночастицы селена размером 9–42 нм (мольное соотношение Na-KMЦ : Na₂SeO₃ (0.08 : $(5 \times 10^{-5}) 0.3\%$ Na₂SeO₃); в: тригональные наночастицы селена с размером по длине 12–60 нм и толщине 4–28 нм (мольное соотношение Na-KMЦ : Na₂SeO₃).

КМЦ+Na₂SeO₃ и Se⁰КМЦ с помощью УФ-спектроскопии.

На рис. 3 представлены спектры поглощения Na-KMЦ, KMЦ+Na₂SeO₃ и Se⁰KMЦ в области длины волн 200-600 нм.

В отсутствие стабилизатора Na-KMЦ при восстановлении селенита натрия аскорбиновой кислотой происходит медленное изменение окраски коллоидного раствора от желтовато-оранжевой до красно-оранжевой. При этом на УФ-спектре наблюдается сдвиг полосы поглощения наночастиц селена λ_{max} от 400 до 575 нм, что свидетельствует о росте их размеров до микронных величин с последующим их осаждением [20]. Через 60 мин происходит агрегация частиц с образованием осадка селена красного цвета [21] (рис. 3, кривая 4).

При восстановлении селенита натрия аскорбиновой кислотой в присутствии стабилизатора Na-KMЦ в УФ-спектрах образцов детектируются

2022

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1



Рис. 3. Спектры поглощения и растворов Na-KMЦ (*1*), KMЦ + Na₂SeO₃ (*2*), Se⁰KMЦ (*3*) и Se⁰ + H₂O (*4*), содержащих 0.00474% Na₂SeO₃.

максимумы поглощения при λ_{max} 239 и 310 нм, относящиеся к наночастицам селена с диаметром 8–25 нм (рис. 3, кривая *3*).

Показано, что исходные растворы Na-КМЦ и КМЦ + Na₂SeO₃, являются оптически прозрачными в диапазоне 230–900 нм (рис. 3, спектр 2). Следует отметить, что в ходе реакции окраска раствора изменяется от желтовато-оранжевой до красно-оранжевой, что связано, по-видимому, с увеличением размеров образующихся наночастиц селена в растворе Na-KMЦ.

Максимум полосы поглощения растворов Na-KMЦ и Na-KMЦ + Na₂SeO₃ наблюдается при длине волны 210 нм (рис. 3, спектр 2). Вероятно, эти полосы поглощения относятся к чистой Na-KMЦ. Из литературных данных известно [22], что максимум полосы поглощения аморфного наноселена расположен в области 230–420 нм, поэтому при измерении оптической плотности раствора наночастиц селена с Na-KMЦ в качестве сравнения использовали раствор чистой Na-KMЦ. Интенсивный максимум поглощения нанокомпозита наблюдался при длине волны $\lambda = 239$ и 310 нм, что по-видимому характеризует иммобилизацию наночастиц селена на макромолекулы Na-KMЦ [23].

Методом УФ-спектроскопии было определено содержание наночастиц селена в растворе Na-KMЦ в процессе химического восстановления Na₂SeO₃ с концентрацией от 0.00079 до 0.0316%. Полученные результаты представлены на рис. 4. При химическом восстановлении селенита натрия аскорбиновой кислотой в присутствии стабилизатора Na-КМЦ в УФ-спектрах наблюдается максимум в области 265–285 нм, подтверждающий образование наночастиц селена.

Аскорбиновая кислота имеет максимум поглощения при 245 нм, оксид селена (IV)–205 нм [24, 25].

При содержании в растворе Na-KMЦ 0.00079% наночастиц селена (рис. 4, спектр 3) в спектре появляется максимум при $\lambda = 266$ нм (D = 2.02), который указывает на формирование кластеров частиц Se₈, а в растворах Na-KMЦ, со-держащих 0.00158% наночастиц селена (рис. 4, спектр 4) в спектре резко возрастает интенсивность полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 268$ нм (D = 2.90), который может быть отнесен к большему количеству наночастицам селена с размером 8–25 нм [26].

С повышением концентрации селенита натрия до 0.00237% в растворах, подвергнутых химическому восстановлению, уменьшается интенсивность полос поглощения с максимумом при $\lambda = 266$ нм (D = 2.36) (рис. 4, спектр 5) что объясняется уменьшением количества наночастиц селена с размером 9–42 нм.

При дальнейшем увеличении содержания наночастиц селена в растворах Na-KMЦ до 0.0237% в спектрах наблюдается уменьшение интенсивности и расширение полосы поглощения, а также сдвиги максимумов при $\lambda = 274$ нм (D = 0.86) (рис. 4, спектры 6-11).

По-видимому, это связано с увеличением размеров наночастиц и уменьшением их количества



Рис. 4. УФ-спектры поглощения растворов Na-KMЦ (*1*) и растворов Na-KMЦ, содержащих 0.00474% Na₂SeO₃ (*2*), 0.00079% Se⁰ (*3*), 0.00158% Se⁰ (*4*), 0.00237% Se⁰ (*5*), 0.00316% Se⁰ (*6*), 0.00632% Se⁰ (*7*), 0.00948% Se⁰ (*8*), 0.0126% Se⁰ (*9*), 0.0158% Se⁰ (*10*), 0.0237% Se⁰ (*11*) и 0.0316% Se⁰ (*12*). $\lambda_{max} = 266$ нм, D = 2.02 (*3*); $\lambda_{max} = 268$ нм, D = 2.90 (*4*); $\lambda_{max} = 266$ нм, D = 2.36 (*5*); $\lambda_{max} = 274$ нм, D = 0.86 (*6*); $\lambda_{max} = 274$ нм, D = 0.85 (*7*); $\lambda_{max} = 274$ нм, D = 0.85 (*8*); $\lambda_{max} = 274$ нм, D = 1.07 (*9*); $\lambda_{max} = 274$ нм, D = 0.94 (*10*); $\lambda_{max} = 274$ нм, D = 1.01 (*11*); $\lambda_{max} = 282$ нм, D = 1.66 (*12*). Концентрацию наночастиц селена рассчитывали теоретически по отношению к Na₂SeO₃.

в полимерной матрице. Дальнейшее повышение концентрации наночастиц селена до 0.0316% в спектрах приводит к появлению новой полосы поглощения в области $\lambda = 282$ нм (D = 1.66) (рис. 4, спектр 12). Появление новой полосы поглощение при увеличении концентрации наночастиц селена, объясняется, вероятно, изменением формы наночастиц.

В работе проведен рентгеноструктурный анализ пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизированные наночастицы селена.

Образцы были выбраны из числа пленок Na-KMЦ, содержащих стабилизированные наночастицы селена размером 9–42 нм синтезированных при мольном соотношении Na-KMЦ : : Na₂SeO₃ (0.08 : (5 × 10⁻⁵)) и концентрации селенита натрия 0.3% Na₂SeO₃, в которых методом ACM определены размеры наночастиц.

Рентгенографические исследования (рис. 5) показали, что Na-KMЦ имеет аморфную структуру и дает аморфное гало при $2\theta = 21.6^{\circ}$, а Na-KMЦ, содержащая ионы селена, также имеет аморфную структуру с наименьшей интенсивностью аморфного гало в той же области. В дифрактограмме полимерного нанокомпозита Na-KMЦ с восстановленными наночастицами селена выявлены две

фазы: фаза Na-KMЦ при углах дифракции 2θ = 21.6° в аморфной области и фаза металлическо-го селена.

Селен с моноклинной кристаллической решеткой, имеющей a = 9.01 Å, b = 8.99 Å, c = 11.5 Å и угол $\beta = 91.3^{\circ}$ дает кристаллические рефлексы в углах $2\theta = 31.5^{\circ}$, 48.5° , 64.6° , 67° и 70.5°, относящимся к плоскостям отражения (101), (200), (120), (211) и (113).

Величины кристаллитов селена были рассчитаны по уширению пиков. Известно, что ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров кристаллитов или областей когерентного рассеяния. Чем выше размер этих областей, тем уже отражение на дифрактограмме. По формуле Шерера по уширению каждой линии определены эффективные размеры кристаллитов. Результаты расчетов показали, что эффективные размеры кристаллов селена, находящихся в матрице Na-KMЦ, составляют 15 нм.

Кристаллические рефлексы в углах $2\theta = 31.5^{\circ}$, 48.5°, 64.6°, 67° и 70.5° относящиеся к кристаллитам селена четко выражены и имеют эффективный размер 20 нм (рис. 5). На основе рентгенографических исследований были рассчитаны размеры наночастиц селен в полимерной матрице.

2022



Рис. 5. Дифрактограмма Na-KMЦ (1), Na-KMЦ, содержащей селенит натрия (2) и Na-KMЦ, содержащей стабилизированные наночастицы селена (3). Мольное соотношение Na-KMЦ : $Na_2SeO_3 0.08 : (5 \times 10^{-5})$, концентрации селенита натрия 0.3%.

Наночастицы селена в полимерной матрице Na-KMЦ имеют наноразмер в диапазоне: 8.5, 13.7, 32.7, 39.3 и 41.4 нм при плоскости отражения (101), (200), (120), (211) и (113) соответственно.

Далее был проведен элементный анализ, полученных пленок Na-KMЦ, содержащих стабилизированные наночастицы селена в настольном растровом электронном микроскопе "JCM-6000PLUS Neoscope" с энергодисперсионным спектрометром (Япония, "Jeol", 2017). Полученные результаты представлены в табл. 2. Как видно, при повышении содержания селенита натрия после восстановления увеличивается содержание наночастиц.

Далее была изучена стабильность образующихся в растворах Na-КМЦ наночастиц селена при хранении (рис. 6).

Для определения стабильности наночастиц селена в растворах Na-KMЦ при хранении в течение 28 суток были выбраны растворы Na-KMЦ, содержащие стабилизированные наночастицы селена сразмером 9–42 нм, синтезированные при

мольном соотношении Na-KMЦ : $Na_2SeO_3 = (0.08 : (5 \times 10^{-5}))$ и концентрации селенит натрия 0.3%, в которых определены изменения размеров наночастиц методом ACM.

Для этого было исследовано изменение размеров наночастиц в процессе их хранения. На рис. 6а—6в показано изменение размеров стабилизированных наночастиц селена в период хранения в течение 1 ч, 7 и 28 суток соответственно.

За изученный период времени наблюдается незначительное увеличение ширины распределения размеров наночастиц, при этом отклонение среднего размера в сторону его увеличения составило менее 10%, что подтверждает высокую стабильность наночастиц селена при проведении их синтеза в растворах Na-KMЦ.

Исследование изменения размера нестабилизированных частиц (рис. 6г–6е) показало, что их диаметр значительно увеличивается при хранении и превышает 1 мкм и 10 мкм после 1 и 2 суток, соответственно, т.е. достигает микроразмерного

Образец	Концентрация Na ₂ SeO ₃ , %	Массовое содержание элементов, %			
Образец		С	0	Na	Se
Пленка Na-КМЦ	—	51.55	38.54	9.91	—
Пленка Na-КМЦ, содержащая	0.12	51.41	39.12	8.91	0.56
стабилизированные наноча-	0.31	51.76	39.44	8.13	0.67
стицы селена	1.7	51.57	39.46	7.07	1.90

Таблица 2. Данные элементного анализа наночастиц селена, стабилизированных Na-KMЦ



Рис. 6. Изменение размеров стабилизированных Na-KMЦ частиц селена через 1 ч (а), 7 суток (б), 28 суток хранения (в) и полученных без использования стабилизатора через 1 ч (г), 7 суток (д), 28 суток хранения (е).

10000

1000

Размер частиц, нм

20

15

10

5

0.1

уровня. В отсутствие стабилизатора распределение наночастиц по размерам более широкое, чем при проведении синтеза в присутствии полимера, что следует из сравнения рисунков ба и бг. Так, пик на рисунке ба имеет значительно меньшую ширину и большую высоту по сравнению с пиком, представленным на рис. бг.

10

(a)

(б)

(B)

100

I. %

50 r

40

30

20

10 0

50

40

30

20

10

0 50

40

30

20

10

0.1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, осуществлен синтез стабилизированных наночастиц селена путем химического восстановления оксидов селена аскорбиновой кислотой в растворах Na-KMЦ. Методами оптической, атомно-силовой микроскопии и УФспектроскопии установлено, что размер и форма наночастиц селена зависят от условий реакции восстановления.

С учетом соотношений Na-KMЦ, SeO₃^{2–}, аскорбиновой кислоты и условий реакции возможно изменение размера и формы стабилизированных наночастиц селена, формирующихся в водных растворах при химическом восстановлении SeO_{2}^{2-} .

Полученные растворы Na-KMЦ, содержащие наночастицы селена, могут быть использованы для создания на их основе лекарственных препаратов широкого спектра действия, в частности противоопухолевых препаратов, снижающих отрицательное воздействие на организм лучевой и химиотерапии, и препаратов, компенсирующих дефицит селена в организме.

100

10000

1000

Размер частиц, нм

(e)

10

Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта Узбекистан-Белоруссия при финансовой поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан MRB-AN-2019-16 "Создание полимерных форм лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний на основе наночастиц селена стабилизированных на биоразлагаемых полимерных подложках природного происхождения" на 2019-2021 гг. и при финансовой поддержке программы научно-исследовательских работ Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан на 2020-2024 годы "Фундаментальные аспекты создания наноструктурных полимерных форм лекарственных средств и изделий медицинского назначения будущее наночастиц в организме".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Guo J.H., Skinner G.W., Harcum W.W., Barnum P.E.* // Pharmaceut. Sci. Technol. Today. 1998. V. 1. № 6. P. 254.
- Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 3. P. 283.
- 3. Решетняк Л.А., Парфенова Е.О. // Экология моря. 2000. № 59. С. 20.
- Agnihotri S.A., Mallikarjuna N.N., Aminabhavi T.M. // J. Control Release. 2004. V. 100. № 1. P. 5.
- Saini D., Fazil M., Ali M.M., Baboota S., Ameeduzzafar A., Ali J. // Drug Deliv. 2015. V. 22. № 6. P. 823.
- 6. *Philipp B., Bock W., Schierbaum F.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 2007. V. 66. № 1. P. 83.
- Hosnedlova B., Kepinska M., Skalickova S., Fernandez C., Ruttkay-Nedecky B., Peng Q., Kizek R. // Int. J. Nanomedicine. 2018. V. 13. P. 2107.
- Hegerova D., Vesely R., Cihalova K., Kopel P., Milosavljevic V., Heger Z., Adam V. // J. Biomed. Nanotechnol. 2017. V. 13. № 7. P. 767.
- 9. Langi B., Shah C., Singh K., Chaskar A., Kumar M.S., Bajaj P.N. // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. № 6. P. 668.
- Kopeikin V.V., Valueva S.V., Kipper A.I., Borovikova L.N., Filippov A.P. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 4. P. 374.
- 11. *Wunderlich B.* Macromolecular Physics. New York: Acad Press, 1973. V. 1.
- 12. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* // Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. С. 30.

- 13. *Cherin P., Unger P.* // Inorgan. Chem. 1967. V. 6. № 8. P. 1589.
- 14. *Chen H., Yoo J.B., Liu Y., Zhao G.* // Electronic Mater. Lett. 2011. V. 7. № 4. P. 333.
- Bartůněk V., Sofer Z., Junková J., Ulbrich P., Babuněk M., Kuchař M. // Micro Nano Lett. 2016. V. 11. № 2. P. 91.
- Yunusov K.E., Sarymsakov A.A., Jalilov J.Z., Atakhanov A.A. // Polym. Adv. Technol. 2021. V. 32. P. 1822.
- *Zhang Y., Wang J., Zhang L.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 22. P. 17617.
- Kong H., Yong S., Zhang Y., Fang Y., Nishirari R.K., Phillips G.O. // Int. J Biol. Macromols. 2014. V. 65. P. 155.
- Shaker A.M. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 180. № 1. P. 225.
- 20. Ершов Д.Ю., Киппер А.И., Боровикова Л.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2116.
- 21. *Khandsuren B., Prokisch J.* // Acta Alimentaria. 2021. P. 1.
- 22. Wang Q., Webster T.J. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2012. V. 100. № 12. P. 3205.
- 23. Vahdati M., Tohidi Moghadam T. // Sci Rep. 2020. V. 10. P. 510.
- 24. Fengrui J., Weiquan C., Guolong T. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 401.
- 25. *David R.M., William P.P., Tarcha P.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 170. № 1. P. 254.
- Lin Z.H., Chris Wang C.R. // Mater. Chem. Phys. 2005.
 V. 92. № 2–3. P. 591.

——— ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ——

УДК 541(515+14):542.92

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ФОТОИНИЦИИРОВАНИИ

© 2022 г. Д. Е. Рощин^{*a*}, С. А. Патлажан^{*a*,*}, А. А. Берлин^{*a*}

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

*e-mail: sapat@yandex.ru Поступила в редакцию 02.09.2021 г. После доработки 27.10.2021 г. Принята к публикации 10.11.2021 г.

Проведено моделирование свободно-радикальной фотополимеризации с периодическим профилем инициирования при малых степенях конверсии. Использованный для расчетов метод моментов позволяет адекватно воспроизводить асимптотические решения при низких и высоких частотах инициирования, что подтверждает достоверность полученных результатов. Исследовано влияние широкого спектра частот инициирования на характеристики получаемого полимера и глубину полимеризации. Изучена эволюция среднечисловой степени полимеризации и индекса полидисперсности. Найдена продолжительность индукционного периода, в течение которого амплитуда колебаний молекулярной массы изменяется во времени, в зависимости от частоты инициирования. Установлено, что при частоте фотоинициирования ниже определенного предельного значения индекс полидисперсности существенно возрастает, указывая на полимодальность молекулярно-массового распределения. Определен оптимальный интервал частот для измерения константы скорости роста цепи с помощью периодического фотоинициирования.

DOI: 10.31857/S2308113922010065

Радикальная фотополимеризация служит важным процессом в промышленности и лабораторной практике, поскольку позволяет синтезировать полимеры самого разнообразного назначения [1-4]. Так, фотоинициирование применяется при синтезе полимерных материалов для 3D-печати, в стоматологии, при изготовлении керамики или разработке искусственных тканей [5–17]. Кинетика фотополимеризации широко изучалась ранее [18-23]. На этом пути найдены эффективные фотоинициаторы, в том числе подходящие для видимого света [24, 25], установлены константы скорости для многих полимерных систем [18, 19, 26-29]. При построении кинетической модели существенным является определение константы скорости роста цепи. Исторически, метод вращающегося сектора [30-32] был одним из первых, в котором осуществлялось периодическое фотоинициирование при помощи света, проходящего через сектор, вырезанный во вращающемся диске. Впоследствии данный подход усовершенствовали и на сегодняшний день, согласно IUPAC, рекомендованным методом измерения константы скорости роста цепи является метод импульсной лазерной полимеризации [33]. Показано, что при помощи последовательных импульсов света или УФ-излучения можно получать полимодальные MMP, а по положению первого пика на дифференциальном MMP определять необходимую константу скорости [29, 34— 36]. Однако на сегодняшний день метод импульсного инициирования, как и метод вращающегося сектора, рассматривается в основном в качестве аналитического, при этом достигаемые степени конверсии мономера оказывались ниже одного процента [34] за редким исключением, если только степень конверсии приближалась к 10% [37].

В случае, когда инициирующее излучение носит периодический характер, в повторяющихся неосвещенных зонах отсутствует распад инициатора и, следовательно, не генерируются новые радикалы. Это приводит к осцилляциям концентрации радикалов, которые сопровождаются изменением ММР полимера вследствие того, что в темных зонах возникшие ранее макрорадикалы могут лишь обрываться путем рекомбинации или лиспропорционирования. Исследования процессов свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании выполнялись экспериментально [29, 31, 32, 36], теоретически [38-41] и численно [42-44], в том числе с использованием кинетического метода Монте-Карло [31, 36]. В цитированных работах периодическая фотополимеризация применялась исключительно как метод определения констант скорости. Изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров при длительном воздействии осциллирующего излучения практически не рассматривалось. Следует также отметить, что в большинстве работ внимание в основном уделялось установившимся процессам, а начальные стадии полимеризации подробно не анализировались, хотя известно, что осцилляции концентрации радикалов или средней молекулярной массы в этом случае носят нестационарный характер [45].

Цель настоящей работы — исследование влияния частоты фотоинициирования на различные характеристики полимеров, такие как степень полимеризации и индекс полидисперсности макромолекул, образующихся в процессе свободнорадикальной полимеризации в разные моменты времени. Решение поставленной задачи проведено методом моментов, который ранее не применялся. Полученные результаты могут быть полезны как при совершенствовании существующих аналитических методов измерения констант скорости полимеризации, так и для разработки новых методов синтеза полимеров с заданными свойствами.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В настоящей работе рассматривали свободнорадикальную полимеризацию, протекающую по схеме инициирование—рост цепи—обрыв цепи диспропорционированием—обрыв цепи рекомбинацией [46, 47]:

$$I \xrightarrow{k_d, f} 2P_0^{\bullet}$$

$$P_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} P_{r+1}^{\bullet}$$

$$P_r^{\bullet} + P_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_r + P_s$$

$$P_r^{\bullet} + P_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_{r+s}$$

Здесь I — фотоинициатор, М — мономер, P_r и P_r^{\bullet} — мертвая цепь и радикал длинной r соответственно, f — эффективность инициирования, k_d — константа скорости инициирования, k_p — константа скорости роста цепи, k_{tc} и k_{td} — константы скорости обрыва цепи путем диспропорционирования и рекомбинации. Для константы скорости k_d и эффективности инициирования f приняли значения 1.58×10^{-4} с⁻¹ и 0.64 соответственно [46].

Такие же по порядку величины значения были, в частности, определены авторами работы [48] при исследовании фотополимеризации *н*-бутилакрилата с использованием различных фотоинициаторов. Константы роста и обрыва цепи при полимеризации в растворе зависят от степени конверсии и начальной концентрации мономера. Это было продемонстрировано на примере полиметакриловой кислоты для двух разных начальных концентраций мономера [19].

В данной работе рассматривали случай малых конверсий, когда эффекты, ответственные за изменение констант скорости (например, уменьшение коэффициента диффузии из-за роста вязкости среды) еще не проявляются. Соответственно, взяли такие значения констант скорости $k_p = 3287 \text{ л/(моль} \cdot \text{c}^{-1})$ и $k_{tc} = k_{td} = 9.5 \times 10^6 \text{ л/(моль} \cdot \text{c}^{-1})$, которые отвечают нулевой степени конверсии метакриловой кислоты [19]. Поскольку эксперименты по измерению констант скорости проводили при заданных значениях начальной концентрации мономера $[\text{M}]_0$, ее принимали равной 3.5 моль/л (30 мас. %), а начальная концентрация инициатора [I] составляла 0.1 моль/л [19]. Степень конверсии определяли по формуле

$$\chi = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$
(1)

В общем случае, процесс свободно-радикальной полимеризации не ограничивается реакциями, приведенными на схеме. В ряде случаев следует учитывать реакции передачи цепи на мономер или молекулы растворителя, внутримолекулярную передачу цепи и другое. Однако, как было ранее продемонстрировано на похожих системах (эфирах акриловой кислоты), такие реакции играют существенную роль только при достаточно высоких значениях температуры (>30°С) и низких значениях концентрации мономера (<10 мас. %) [30-32]. Кроме того, доля сшивок. образующихся вследствие реакции передачи цепи на мертвые полимерные цепи, не превышала 5-6%. В связи с этим указанные реакции на данной стадии исследования во внимание не принимали.

Система кинетических уравнений, соответствующих схеме свободно-радикальной полимеризации, имеет вид [46]

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] \tag{2}$$

$$\frac{d\left[\mathbf{M}\right]}{dt} = -k_p\left[\mathbf{M}\right]\sum_r [P_r^{\bullet}] \tag{3}$$

$$\frac{d[P_0^{\bullet}]}{dt} = 2fk_d \left[I\right] - k_p \left[M\right][P_0^{\bullet}] - k_l \left[P_0^{\bullet}\right] \sum_s \left[P_s^{\bullet}\right]$$
(4)

$$\frac{d[P_r^{\bullet}]}{dt} = k_p [\mathbf{M}][P_{r-1}^{\bullet}] - k_p [\mathbf{M}][P_r^{\bullet}] - k_t [P_r^{\bullet}] \sum_s [P_s^{\bullet}], \quad (5)$$
$$r \ge 1$$
$$\frac{d[P_r]}{dt} = k_{td}[P_r^{\bullet}] \sum_{s} [P_s^{\bullet}] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{s} [P_s^{\bullet}][P_{r-s}^{\bullet}], \qquad (6)$$
$$r \ge 0$$

Данную систему уравнений можно привести к замкнутому виду, если перейти от значений концентрации радикалов и мертвых цепей к моментам распределения Y_i и Q_i , определяемым соотношениями

$$Y_i = \sum_r r^i [P_r^{\bullet}] \tag{7}$$

$$Q_i = \sum_r r^i [P_r] \tag{8}$$

Преобразование выражений (2)–(6) в соответствии с работой [46] приводит к системе уравнений относительно моментов нулевого, первого и второго порядков:

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = -k_p[\mathbf{M}]Y_0 \tag{9}$$

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_d[I] - k_t Y_0^2$$
(10)

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p \left[\mathbf{M} \right] Y_0 - k_t Y_0 Y_1 \tag{11}$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = 2fk_d \left[I\right] - k_{tc}Y_0^2 \tag{12}$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_p [\mathbf{M}] Y_0 \tag{13}$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_p [M] Y_0 + 2k_p [M] Y_1 + k_{tc} Y_1^2$$
(14)

Здесь $k_t = k_{tc} + k_{td}$. Вычисляя моменты Q_0 , Q_1 и Q_2 мертвых цепей, можно рассчитать индекс полидисперсности:

$$\xi = \frac{r_w}{r_n} = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2},$$
(15)

а также среднечисловое $n(r) = \frac{[P_r]}{Q_0}$ и средневесо-

вое
$$w(r) = \frac{r[P_r]}{Q_1}$$
 MMP, среднечисловую $r_n = \frac{Q_1}{Q_0}$ и

средневесовую $r_w = \frac{Q_2}{Q_1}$ степени полимеризации.

Систему уравнений (9)–(14) решали численно с использованием библиотеки SciPy [49]. Фотоинициирование полимеризации за счет импульсных изменений интенсивности излучения с периодом *T* и частотой $\omega = 1/T$ моделировали заданием периодического изменения константы скорости инициирования k_d от 0 до максимального значения 1.58×10^{-3} с⁻¹. Выбранный интервал значений k_d обусловлен тем, что распад ини-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б

циатора на радикалы происходит только при включенном источнике излучения, тогда как при его отключении реакция распада инициатора на радикалы прекращается, что эквивалентно нулевому значению k_d . На рис. 1 приведен вид зависимости константы скорости k_d от времени t для двух значений частоты переключения света $\omega =$ = 0.25 и 1 с⁻¹. В дальнейшем частоту ω варьировали в диапазоне от 0.25 до 12500 с⁻¹.

В предварительном численном эксперименте систему уравнений (9)–(14) решали при постоянной константе скорости инициирования $k_d = 1.58 \times 10^{-4}$ (постоянное фотоинициирование). Полное время фотополимеризации выбирали равным t = 20c; в течение него константы скорости роста и обрыва цепи рассматриваемой реакции можно считать постоянными [19]. Полученные решения для эволюции концентрации радикалов $Y_0 = \sum_{r} [P_r^{\bullet}]$, степени конверсии χ , среднечисловой r_n и средневесовой r_w степеней полимеризации в процессе полимеризации представлены на рис. 2.

Полученные результаты целесообразно сравнить с известными аналитическими решениями для кинетики свободно-радикальной полимеризации на ранних стадиях процесса [50, 51]. В приближении квазистационарности, равновесная концентрация радикалов определяется выражением

$$Y_0^* = \sum_r [P_r^\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$
(16)

Подстановка выбранных констант скорости в соотношение (16) приводит к $Y_0^* = 1.032 \times 10^{-6}$ моль/л, тогда как численное решение системы уравнений (9)–(14) в момент времени $t = 20c - \kappa$ $Y_0^* = \sum_r [P_r^\bullet] = 1.03 \times 10^{-6}$ моль/л (рис. 2а). Это свидетельствует об адекватности и высокой точности метода моментов. Стоит отметить, что по порядку величины полученное значение Y_0^* находится в хорошем согласии с результатами численного моделирования полимеризации метакриловой кислоты методом Монте-Карло [18]. Поскольку концентрация радикалов на протяжении длительного времени в процессе полимеризации остается постоянной (рис. 2а), выражение для степени конверсии можно получить путем интегрирования (16) и последующей подстановки полученного ре-

$$\chi = 1 - \exp\left(-k_p \sqrt{\frac{fk_d \left[I\right]}{k_t}}t\right)$$
(17)

73

ЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022

зультата в определение (1):



Рис. 1. Зависимости константы скорости распада инициатора k_d от времени при частоте $\omega = 0.25$ (а) и 1.0 с⁻¹ (б).

Последнее соотношение показывает, что за время t = 20 с степень конверсии составляет $\gamma =$ = 6.78%. В наших расчетах методом моментов она равна 6.54% (рис. 26), что также свидетельствует о хорошем соответствии полученных результатов с существующей теорией. Согласно работе [48], для свободно-радикальной полимеризации с обрывом цепи диспропорционированием индекс полидисперсности равен $\xi = 2$, тогда как при обрыве цепи путем рекомбинации $\xi = 1.5$. В наших расчетах индекс полидисперсности составляет $\xi = 1.87$ (см. соотношение (15) и рис. 2в), что близко к середине приведенного интервала значений. Это представляется логичным в свете того, что оба механизма обрыва цепи вносят вклад с одинаковой константой скорости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 рассмотрено влияние периодического фотоинициирования на особенности изменения концентрации радикалов и степени конверсии. Видно, что метод моментов адекватно воспроизводит известные результаты по эволюции концентрации радикалов - временные зависимости, показанные на рис. За и 3б, аналогичны результатам, полученным в работах [45, 52]. Кроме того, зависимость максимальной и минимальной концентрации радикалов от частоты фотоинициирования (рис. 3в) находится в согласии с аналитическими решениями, выведенными в работе [50]. На рис. Зв показано, что колебания концентрации радикалов практически затухают, когда длина темного интервала становится равной среднему времени жизни радикалов, т.е. при частоте ω , превышающей пороговое значение $\omega_c = 2k_t Y_0^* = 10 \text{ c}^{-1}$ (вертикальная прямая на рис. 3в), где значение Y_0^* рассчитано по формуле (16). Видно, что при высоких частотах инициирования концентрация радикалов уменьшается в $\sqrt{2}$ раз, что соответствует эффективному снижению скорости реакции полимеризации также в $\sqrt{2}$ раза, которое, в свою очередь, связано с уменьшением интенсивности инициирующего излучения в 2 раза [53]. Соответствия с известными результатами подтверждают достоверность решений, полученных методом моментов для свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании.

Эволюция степени полимеризации r_n представлена на рис. 4а. Видно, что подобно концентрации радикалов Y_0 , показанной на рис. За и 3б, степень полимеризации осциллирует во времени. Однако в отличие от Y_0 степень полимеризации возрастает в темные интервалы времени, когда константа инициирования равна нулю, и уменьшается, когда включается освещение. Это объясняется тем, что во время отключения инициирующего излучения новые короткие радикалы не образуются, тогда как существующие макрорадикалы продолжают расти, что и приводит к увеличению степени полимеризации. При включении инициирующего излучения появляются новые короткие радикалы, что приводит к снижению средней степени полимеризации.

Индекс полидисперсности ξ ведет себя противоположным образом (рис. 4б). Он возрастает в светлые и уменьшается в темные интервалы времени. Это также связано с изменением баланса между короткими и длинными цепями полимеров в результате наличия или отсутствия реакций образования коротких радикалов. Важно обратить внимание на то, что в отличие от эволюции концентрации радикалов (см. рис. За и 3б) или степени конверсии (рис. 3г) изменение средней степени полимеризации характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого амплитуда колебаний постепенно уменьшается вплоть до достижения стационарных колебаний. Данный эффект связан с постепенным накоплением длинных цепей. Продолжительность отмеченного переходного режима уменьшается с ростом частоты инициирующего излучения.

На рис. 5 можно проследить изменение во времени амплитуды *А* колебаний среднечисловой степени полимеризации при разных частотах фотоинициирования. Видно, что в момент начала реакции амплитуда колебаний оказывается очень большой. Однако со временем она снижается, выходя на стационарное значение. Момент выхода на стационарное значение оказывается тем



Рис. 2. Изменение концентрации радикалов Y_0 (a), степени конверсии χ (б), а также среднечисловой r_n (*I*) и средневесовой r_w (*2*) степени полимеризации (в) в процессе свободно-радикальной полимеризации.

дальше, чем меньше частота переключения инициирующего излучения. Так, если при частоте $\omega = 0.25 \text{ c}^{-1}$ амплитуда за время эксперимента не

том 64 № 1 2022



Рис. 3. Зависимости концентрации радикалов Y_0 от времени при частоте $\omega = 0.25(a)$ и 10.0 с⁻¹ (б). в – Зависимость максимальной (*1*), минимальной (*2*) и средней (*3*) концентрации радикалов от частоты фотоинициирования; г – эволюция степени конверсии $\chi(t)$ при частоте фотоинициирования $\omega = 0.25$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 10 (*4*) и 50 с⁻¹ (*5*). Сплошные кривые – теоретические расчеты по работе [52]; штрихпунктирная линия отмечает уровень концентрации радикалов, который в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем при непрерывном инициировании; штриховые прямые соответствуют непрерывному фотоинициированию.

успевает выйти на постоянное значение, то при $\omega = 50 \text{ c}^{-1}$ изменение амплитуды перестает быть заметным уже через 0.5 с. Отсюда, в частности, следует, что измерения константы скорости роста цепи необходимо проводить спустя некоторое время t_i после начала реакции с тем, чтобы избежать ошибок, связанных с осцилляциями среднечисловой степени полимеризации в течение индукционного периода, продолжительность которого является функцией частоты инициирования. Зависимость индукционного периода t_i от частоты ω показана на вставке рис. 5. Здесь величина t_i была определена как длина отрезка, отсекаемого касательной к начальной точке кривой A(t) на оси времени t. На рис. 6 представлена зависимость степени полимеризации $r_{n,f}$ и индекса полидисперсности ξ_f в момент времени t = 20c от частоты ω фотоинициирования. Видно, что при низких частотах индекс полидисперсности намного выше, чем в случае непрерывного фотоинициирования. Хотя при $\omega > \omega_c = 10 \text{ с}^{-1}$ значения индекса полидисперсности ξ_f при импульсном и непрерывном фотоинициировании совпадают. Такой же результат был получен в работе [40].

Необходимо отметить, что увеличение степени полимеризации с ростом частоты фотоинициирования согласуется с общей теорией радикальной полимеризации — степень полимеризации обратно пропорциональна корню из константы



3

15

2

Рис. 4. Эволюция среднечисловой степени полимеризации (а) и индекса полидисперсности (б) при частоте инициирования $\omega = 0.25$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 10 (*4*) и 50 с⁻¹ (*5*); штриховая линия и точки соответствуют постоянному фотоинициированию.

5

5

10

скорости инициирования. Однако наблюдаемый рост индекса полидисперсности ξ_f при низких частотах является отличительной чертой периодического процесса фотоинициирования. Увеличение ξ_f при низких частотах инициирования может быть обусловлено полимодальностью MMP, характерного для радикальной полимеризациии с импульсным фотоинициированием [34]. В пользу этого свидетельствуют, в частности, результаты, представленные в работе [40]. Только проверить данное предположение в рамках метода моментов не представляется возможным, поскольку метод моментов оперирует усредненными величинами и не позволяет построить полное MMP.

 r_n

1100

900

700

0

ξ

3

2

1

0

Тем не менее полученные результаты позволяют оценить влияние частоты инициирования на

структуру ММР. Известно, что в экспериментах по лазерной импульсной полимеризации полимодальная структура ММР может не проявляться в двух случаях: когда скорость обрыва цепи слишком низкая по сравнению с длительностью темного интервала (предел низкой скорости обрыва) или когда слишком высокая (предел высокой скорости обрыва) [35]. Значит, для адекватного определения константы скорости необходимо подобрать такую частоту инициирования, при которой за время затемнения гибла бы только часть макрорадикалов. Так, для метода лазерной импульсной полимеризации были получены два критерия, по которым можно судить о том, будет ли ММР иметь полимодальную структуру, необходимую для определения константы скорости роста цепи. В качестве первого критерия исполь-

20

t. c

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022



Puc. 5. Амплитуда колебаний среднечисловой степени полимеризации при частоте ω = 0.25 (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 50 (5) и 100 с⁻¹ (6). На вставке показана зависимость индукционного периода изменения амплитуды колебаний от частоты фотоинициирования.



Рис. 6. Зависимость степени полимеризации (1) и индекса полидисперсности (2) от частоты фотоинициирования в конечный момент времени t = 20 с; штриховая линия показывает степень полимеризации при постоянном инициировании, штрихпунктирная — уровень в $\sqrt{2}$ раз больше.

зуется доля радикалов, обрывающихся за время между последовательными импульсами [35, 53]:

$$\beta = \frac{2k_t Y_0^{max}}{\omega + 2k_t Y_0^{max}},\tag{18}$$

где Y_0^{max} — максимальная концентрация радикалов, достигаемая за время светлого интервала.

Согласно рекомендациям [34], для адекватного определения константы скорости роста цепи параметр β должен лежать в интервале от 0.19 до 0.92. Второй критерий основан на определении среднего времени жизни радикалов [35]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2k_i Y_0^{av}}{\omega}} \tag{19}$$

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022





Рис. 7. Зависимость параметров, определяющих форму MMP при лазерной импульсной полимеризации, от частоты фотоинициирования: *1* – параметр β, *2* – параметр γ; прямые линии задают ограничения на параметр β, штриховые – на параметр γ.

Здесь Y_0^{av} – средняя концентрация радикалов. Как показано в работе [35], полимодальная структура ММР формируется при $0.2 < \gamma < 5.3$ ависимости параметров β и γ от частоты фотоинициирования показаны на рис. 7 (соответствующие значения концентрации радикалов взяты из рис. 3в). Видно, что параметр в лежит в определенном выше диапазоне значений при частотах $1 \le \omega \le 30 \text{ c}^{-1}$, а параметр γ при $2.5 \le \omega \le 250 \text{ c}^{-1}$. Следовательно, чтобы исключить попадание в пределы быстрого или медленного обрыва, целесообразно использовать интервал частот $2.5 \leq \omega \leq 30$. Таким образом, решения, полученные посредством метода моментов, позволяют оптимизировать эксперименты по определению константы скорости роста цепи с помощью периодического фотоинициирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование процесса свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании. Результаты справедливы для малых времен реакции, когда кинетические константы скорости не зависят от степени конверсии мономера. Показано, что временные зависимости концентрации радикалов и степени конверсии, рассчитанные методом моментов, согласуются с полученными ранее аналитическими, численными и экспериментальными результатами, что подтверждает достоверность данного подхода.

Среднечисленная молекулярная масса и индекс полидисперсности осциллируют во времени.

В отличие от концентрации радикалов или степени конверсии, амплитуда колебаний среднечисловой длины макромолекул со временем убывает, постепенно снижаясь до нуля. Продолжительность данного индукционного периода зависит от частоты фотоинициирования и, в случае достаточно низких частот, может превышать десять секунд. Вместе с тем при частоте выше порогового значения $\omega_c = 10 \text{ c}^{-1}$ изменения амплитуды перестают быть заметными менее, чем через 0.5 с после начала реакции. В этом случае индекс полидисперсности также перестает зависеть от частоты инициирования, а степень полимеризации оказывается выше, чем при постоянном фотоинициировании. Напротив, при частоте ниже ω_{a} наблюдается существенный рост индекса полидисперсности, что является отличительной чертой процесса периодического фотоинициирования и может быть связано с полимодальностью MMP.

По данным о максимальных и средних значениях концентрации радикалов, рассчитанных методом моментов, установлен интервал частот инициирования, необходимый для адекватного измерения константы скорости роста цепи с использованием метода вращающегося сектора или лазерной импульсной полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-53-15013) и госзадания Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (0082-2019-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zaquen N., Rubens M., Corrigan N., Xu J., Zetterlund P.B., Boyer C., Junkers T. // Prog. Polym. Sci. 2020 V. 107. P. 101256.
- Brighenti R., Cosma M.P., Marsavina L., Spagnoli A., Terzano M. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56 P. 961.
- Chen M., Zhong M., Johnson A.J. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 17. P. 10167.
- Seo J., Joung J.F., Park S., Son J.Y., Noh J., Kim J.-M. // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 6260.
- Andreu A., Su P.-C., Kim J.-H., Ng C.S., Kim S., Kim I., Lee J., Noh J., Subramanian A.S., Yoon Y.-J. // Addit. Manuf. 2021. V. 44. P. 102024.
- Economidou S.N., Douroumis D. // Adv. Drug. Deliv. Rev. V. 28. P. 60.
- 7. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 15. P. 10212.
- Layani M., Wang X., Magdassi S. // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 41. P. 1706344.
- 9. Zhang J., Xiao P. // Polym. Chem. V. 9. № 41. P. 1530.
- Liu C., Huang N., Xu F., Tong J., Chen Z., Gui X., Fu Y., Lao C. // Polymers. 2018. V. 10. P. 629.
- Jandt K.D., Mills R.W. // Dent. Mater. 2013. V. 29. № 6. P. 605.
- Cadenaro M., Maravic T., Comba A., Mazzoni A., Fanfoni L., Hilton T., Ferracane J., Breschi L. // Dent. Mater. 2019. V. 35. № 1. P. 1.
- 13. *Price R.B., Ferracane J.L., Shortall A.C.* // J. Dent. Res. 2015. V. 94. № 9. P. 1179.
- Moszner N., Hirt T. // J. Polym. Sci. A. 2012. V. 50. № 21. P. 4369.
- 15. *Palin W.M., Leprince J.G., Hadis M.A.* // Dent. Mater. 2018. V. 34. № 5. P. 695.
- Halloran J.W. // Ann. Rev. Mater. Res. 2016. V. 46. P. 19.
- 17. Mondschein R.J., Kanitkar A., Williams C.B., Verbridge S.S., Long T.E. // Biomaterials. 2017. V. 140. P. 170.
- 18. Drache M., Schmidt-Naake G., Buback M., Vana P. // Polymer. 2005. V. 46. № 19. P. 8483.
- Beuermann S., Buback M., Hesse P., Hutchinson R.A., Kukučková S., Lacík I. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 10. P. 3513.
- Andrzejewska E. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 59. № 7. P. 567.
- Sun G., Huang Y., Ma J., Li D., Fan Q., Li Y., Shao J. // J. Polym. Sci. 2021. V. 59. № 7. P. 567.
- Skliutas E., Lebedevaitė M., Kabouraki E., Baldacchini T., Ostrauskaitė J., Vamvakaki M., Farsari M., Juodkazis S., Malinauskas M. // Nanophotonics. 2021. V. 10. № 4. P. 1211.
- Wu J., Zhao Z., Hamel C.M., Mu X., Kuang X., Guo Z., Qi H.J. // J. Mech. Phys. Sol. 2018. V. 112. P. 25.
- 24. *Gruber H.F.* // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. № 6. P. 953.
- Xiao P., Zhang J., Dumur F., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 41. P. 32.
- 26. Gleeson M.R., Liu S., McLeod R.R., Sheridan J.T. // J. Opt. Sic. Am. B. 2009. V. 26. № 9. P. 1746.

- 27. Drawe P., Kattner H., Buback M. // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. № 24. P. 1.
- 28. Emaldi I., Hamzehlou S., Sanchez-Dolado J., Leiza J.R. // Processes. 2017. V. 217. № 5. P. 20. 19.
- Lacík I., Chovancová A., Uhelská L., Preusser C., Hutchinson R.A., Buback M. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 9. P. 3244.
- 30. *Ahmad N.M., Heatley F., Lovell P.A.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2822.
- 31. Arzamendi G., Plessis C., Leiza J.R., Asua J.M. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 5. P. 315.
- 32. *Heatley F., Lovell P.A., Yamashita T. //* Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7636.
- Buback M., Gilbert R.G., Russell G.T., Hill D.J.T., Moad G., O'Driscoll K.F., Shen J., Winnik M.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 851.
- 34. *Drawe P., Buback M.* // Macromol. Theory Simul. 2016. V. 25. № 1. P. 74.
- Nikitin A.N., Lacık I., Hutchinson R.A., Buback M., Russell G.T. // Macromolecules. 2019. V. 52. № 1. P. 55.
- Marien Y.W., Van Steenberge P.H.M., Kockler K.B., Barner-Kowollik C., Reyniers M.F., Marina G.B., D'hooge D.R. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 3124.
- Lacik I., Beuermann S., Buback M. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 9355.
- Aleksandrov A.P., Genkin V.N., Kitai M.S., Smirnova I.M., Sokolov V.V. // Sov. J. Quantum Electron. 1977. V. 7. P. 547.
- Olaj F.O., Bitai I., Hinkelmann F. // Makrom. Chem. 1987. V. 188. P. 1689.
- Zifferer G., Olaj O.F. // Makrom. Chem. 1990. V. 191. P. 1699.
- 41. Evseev A.V., Nikitin A.N. // Laser Chem. 1995. V. 16. ID 048258.
- 42. *Olaj F.S., Zifferer G.* // Macromol. Theory Simul. 1992. V. 1. № 2. P. 71.
- 43. Wulkow M. // Macromol. React. Eng. 2008. V. 2. P. 461.
- 44. Nikitin A.N., Castignolles C., Charleux B., Vairon J.P. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. P. 440.
- 45. Moss S.J. // J. Chem. Educ. 1982. V. 59. P. 1021.
- 46. Zhu S., Mastan E. // Eur. Polym. J. 2015. V. 68. P. 139.
- 47. Irzhak V.I. // Architecture of Polymers. M.: Nauka, 2012.
- Eibel A., Fast D.E., Gescheidt G. // Polym. Chem. 2018.
 V. 9. P. 5107.
- 49. Virtanen P., Gommers R. // Nat. Methods. 2020. V. 17. P. 261.
- 50. *Odian G.* // Principles of Polymerization. New York: Wiley, 2004.
- 51. *Matyjaszewski A., Davis T.P.* // Handbook of Radical Polymerization. New York: Wiley, 2002.
- 52. Bagdasar'yan Kh.S. // Theory of Radical Polymerization. M.: Nauka, 1966.
- 53. Beuermann S., Paquet D.A., jr., McMinn J.H., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 4206.