Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 3–8

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.199:536.7:547.458.82

САМООРГАНИЗАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ И ФАЗОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ[1]

© 2011 г. С. А. Вшивков*, А. Г. Галяс*, Л. И. Куценко, И. С. Тюкова*, Т. В. Терзиян*, А. В. Шепетун***

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького*
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51
***Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 07.04.2010 г.
Принята в печать 23.08.2010 г.

Методами точек помутнения, поляризационной микроскопии, спектра мутности, динамического рассеяния света и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки построены фазовые диаграммы систем гидроксипропилцеллюлоза–этанол, гидроксиэтилцеллюлоза–вода и цианэтилцеллюлоза–ДМАА, определены области существования изотропных и анизотропных фаз, размеры макромолекул и супрамолекулярных частиц в широком диапазоне составов. Показано, что образование ЖК-фаз при повышении концентрации полимера вызвано значительным увеличением размеров супрамолекулярных частиц.

В приоритетном направлении науки и техники "Индустрия наносистем и материалов", а также в критической технологии "Нанотехнологии и наноматериалы" важное место уделяется исследованию молекулярных и супрамолекулярных систем. Это многодисциплинарное направление включает разработку и изучение свойств структур, состоящих из нескольких молекул, связанных в единую систему относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Важной конкретной задачей в данной области является исследование процесса самосборки супрамолекулярных систем. К ним относятся растворы жесткоцепных полимеров, молекулы которых диаметром в несколько ангстрем и длиной в несколько сотен ангстрем способны к самоорганизации, приводящей к возникновению ЖК-фаз. Теоретический анализ таких систем был сделан еще в 50-е годы XX века лауреатом Нобелевской премии, профессором П. Флори, который предложил для них вид фазовой диаграммы [1]. К настоящему времени фазовые диаграммы некоторых ЖК-систем построены. Так, варианты фазовых диаграмм систем гидроксипропилцеллюлоза (**ГПЦ**)–вода, ГПЦ–этанол и т.д. представлены в работах [2–5]. Однако сведения о процессе сборки наноразмерных молекул, приводящей к возникновению ЖК-фазы, отсутствуют. Цель настоящей работы – исследование структуры и фазовых переходов растворов гидроксипропилцеллюлозы и цианэтилцеллюлозы (**ЦЭЦ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ГПЦ марки Klucel-JF фирмы "Hercules" со степенью замещения $\alpha = 3$ и $M_w = 9.5 \times 10^4$; гидроксиэтилцеллюлозу (**ГЭЦ**) марки Natrosol 250 HHX Pharm производства фирмы "Hercules" с $\alpha = 2.5$ и $M_\eta = 4.5 \times 10^5$; ЦЭЦ с $\alpha = 2.6$ и $M_w = 9 \times 10^4$. Цианэтилцеллюлозу получали следующим образом: хлопковый линтер обрабатывали 18%-ным раствором NaOH при 20°C

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ (код проекта АВЦП 2.1.1/1535 "Развитие научного потенциала высшей школы") и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. (проект НК-43П(4), Госконтракт П330 от 28.07.2009 г.).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

Диаметр рассеивающих свет частиц в разбавленных растворах, сегменты Куна и контурная длина макромолекул эфиров целлюлозы

Раствор	ω_2	D, нм	A_K, нм	L, нм
ЦЭЦ–ДМАА	0.0055	16	~20	156
ГПЦ–этанол	0.0055	17	21.4 [1]	152
ГЭЦ–вода	0.005	14	16 [1]	920

в течение 2 ч (модуль 1:20), отжимали до 3–4-кратного веса, взрыхляли. Полученный продукт обрабатывали при перемешивании акрилонитрилом в количестве 20 молей на глюкозное звено при 35°C в течение 3 ч. Реакционную массу, охлажденную до 5°C, разбавляли ацетоном, нейтрализовали 15%-ным спиртовым раствором уксусной кислоты, многократно промывали водой, затем экстрагировали спиртом в аппарате Сосклета в течение 10 ч. Полученный эфир сушили при 50°C в вакуумном шкафу. Степень замещения ЦЭЦ рассчитывали по процентному содержанию азота, определенному методом Кьельдаля.

Растворителями служили этанол, ДМАА (х.ч.) и бидистиллированная вода. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [6], которые определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение месяца при 343 K (в этаноле и ДМАА) и при 293 K (в воде).

Температуру фазового перехода находили методом точек помутнения (метод Алексеева) [7]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 град/ч. Наблюдаемое помутнение было обратимым. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа “Olympus BX-5”. Обнаруженная в скрещенных полароидах радужная окраска систем свидетельствовала об их анизотропном фазовом состоянии. Для определения типа фазового перехода в растворах применяли поляризационно-фотоэлектрическую установку [8]. В зазор между скрещенными полароидами помещали запаянную ампулу с раствором полимера. Через полароиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~5 мм) пропускали луч света от He–Ne лазера ЛГН-105. Для изотропного раствора интенсивность прошедшего света равна нулю. Наблюдаемый при охлаждении раствора или при увеличении концентрации полимера в растворе рост интенсивности светопропускания указывал на анизотропный характер образующейся фазы, т.е. на фазовый ЖК-переход.

Размеры рассеивающих свет частиц в разбавленных растворах эфиров целлюлозы определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии светорассеяния (динамического светорассеяния) [9, 10] с помощью прибора “Brookhaven 90 Plus/BI-MAS”. Источником света служил твердотельный лазер с длиной волны $\lambda = 656$ нм. В этом методе определяют временную корреляцию фотонов-электронов, полученных в результате фотоэффекта при регистрации рассеянного света фотоэлектронным умножителем. Для оценки таких корреляций фототока используют автокорреляционную функцию фототока $C_i(\tau)$.

$$C_i(\tau) = \langle i(t)i(t+\tau)\rangle = e^2\langle W^{(/)}(t) \times W^{(/)}(t+\tau),$$

где $W^{(/)}(t)$ – вероятность фотоэмиссии электрона за единицу времени и τ – временной интервал между измерениями фототока.

Функция $C_i(\tau)$ имеет наглядную интерпретацию, она пропорциональна вероятности того, что во время $(t + \tau)$ появится фотоимпульс, если во время t он был зафиксирован. Автокорреляционная функция фототока записывается как

$$C_i(\tau) = A_1 + \langle i\rangle^2 + \langle i\rangle^2\exp(-2\Gamma\tau)$$

Здесь A_1 – выходной шум, $(\langle i\rangle)^2$ – величина фототока, $\langle i\rangle^2\exp(-2\Gamma\tau)$ – экспоненциальная составляющая с фактором 2Γ, соответствующим оптическому спектру рассеянного света. Для монодисперсных систем $\Gamma = DK^2$, где D – коэффициент диффузии частицы, $|K| = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор рассеяния, n – показатель преломления среды, λ – длина волны света. По соотношению Эйнштейна–Стокса $D = \dfrac{kT}{6\pi\eta r}$ рассчитывали гидродинамический радиус r частицы (T – температура, k – константа Больцмана, η – вязкость среды).

Размеры супрамолекулярных частиц r_w в умеренно концентрированных и концентрированных растворах рассчитывали с помощью метода спектра мутности, предложенного Heller с сотрудниками [11–13] и развитого В.И. Клениным с сотрудниками [14]. Оптическую плотность A растворов определяли с помощью спектрофотометра КФК-3. В основе метода находится уравнение Ангстрема $A \sim \lambda^{-n}$, в котором λ – длина волны света, проходящего через раствор, n – сложная функция, зависящая от относительного показателя преломления раствора $m_{отн}$ и коэффициента α, связанного с размерами рассеивающих свет частиц

$$n = -\frac{d\ln D}{d\ln\lambda}$$

Строили графики зависимости $\ln A$–$\ln\lambda$ для каждого раствора, по наклону прямой находили значение n. Относительный показатель преломления рассчитывали по уравнению $m_{отн} = n_{d пол}/n_{d р}$, где $n_{d пол}$ и $n_{d р}$ – показатели преломле-

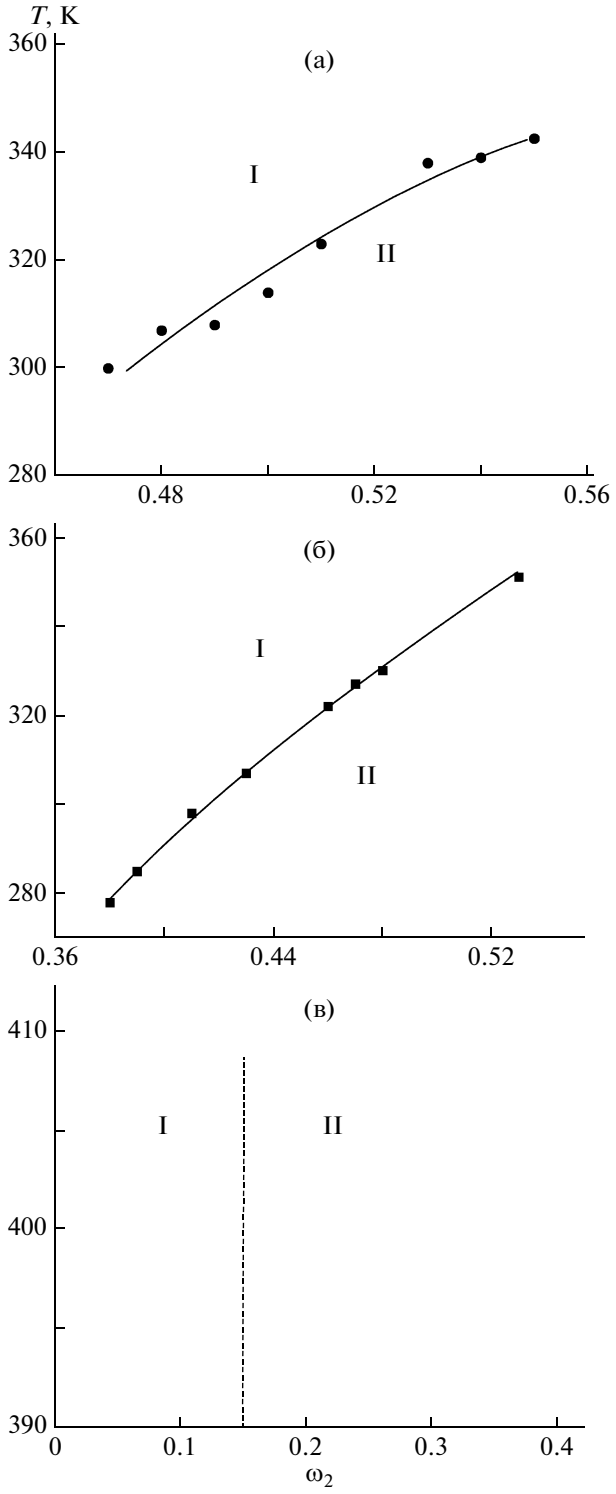


Рис. 1. Диаграммы фазовых состояний систем ГПЦ–этанол (а), ЦЭЦ–ДМАА (б), ГЭЦ–вода (в). I, II – изотропная и анизотропная области соответственно.

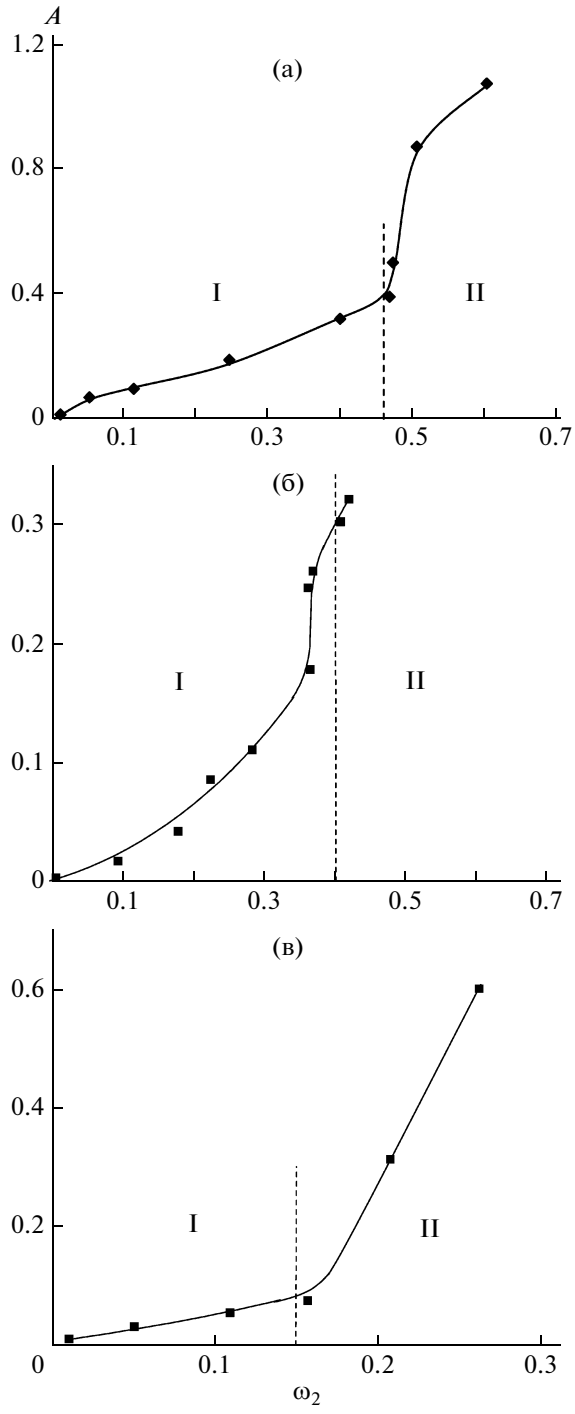


Рис. 2. Концентрационные зависимости оптической плотности для систем ГПЦ–этанол (а), ЦЭЦ–ДМАА (б), ГЭЦ–вода. $\lambda = 490$ нм, $T = 298$ K.

ния полимера и растворителя соответственно, взятые из литературных данных [14]. По таблицам [16] определяли значения параметра α для найденных величин $m_{отн}$ и n. Параметр α связан со средневзвешенным радиусом рассеивающих свет частиц $\bar{r}_w$ выражением $\alpha = \dfrac{2\pi\bar{r}_w}{\bar{\lambda}_{ср}}$. В этом выражении длина волны проходящего в среде раствора

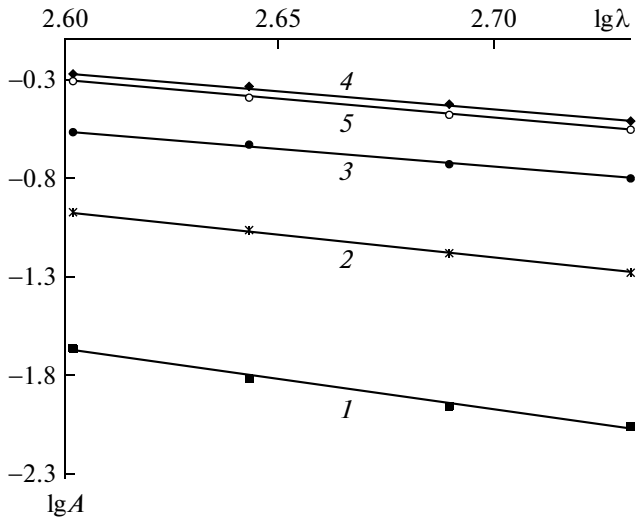


Рис. 3. Типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны для растворов ГПЦ в этаноле. $\omega_{ГПЦ}$ = 0.01 (*1*), 0.05 (*2*), 0.11 (*3*), 0.25 (*4*) и 0.40 (*5*).

света $\bar{\lambda}_{ср} = \lambda_{ср}/n_{dp}$ ($\lambda_{ср}$ – длина волны света в вакууме, отвечающая середине линейного участка графика ln$A$–lnλ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для систем ЦЭЦ–ДМАА, ГПЦ–этанол и ГЭЦ–вода приведены пограничные кривые, отделяющие изотропные области от анизотропных. Пограничные кривые для растворов ГПЦ и ЦЭЦ удовлетворительно соотносятся с литературными данными [2, 3], согласно которым в анизотропных растворах ГПЦ образуются жидкие кристаллы холестерического типа. Водные растворы ГЭЦ в диапазоне составов $0 < \omega_2 < 0.15$ изотропны, а при $\omega_2 > 0.15$ – анизотропны.

Концентрационные зависимости оптической плотности A данных систем представлены на рис. 2. Видно, что с повышением концентрации оптическая плотность возрастает. Это свидетельствует о процессе структурообразования в системах и проявляется в увеличении размеров рассеивающих свет частиц r_w. Как следует из сопоставления с фазовыми диаграммами, наиболее резкий рост A наблюдается при образовании ЖК-фаз. Аналогичные результаты были получены в работе [15], авторы которой обнаружили для систем поли-γ-бензил-L-глутамат (**ПБГ**)–дихлоруксусная кислота и ПБГ–ДМФА увеличение избыточного светорассеяния растворов с повышением концентрации полимера. Авторы работы [15] связывают данное явление с приближением системы к концентрации перехода в анизотропное состояние и с фазовым превращением, причем в этой работе указывается, что переход в ЖК-состояние подготавливается в изотропном растворе в основном у полимеров, макромолекулы которых имеют конформацию стержня или спирали. В рассматриваемой работе были рассчитаны размеры флуктуаций концентрации и анизотропии, однако размеры рассеивающих свет частиц определены не были.

Необходимые для расчета r_w типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны для системы ГПЦ–этанол представлены на рис. 3. Аналогичные данные получены для систем ЦЭЦ–ДМАА и ГЭЦ–вода. Наблюдается уменьшение параметра A с ростом длины волны, что согласуется с уравнением Ангстрема $A \sim \lambda^{-n}$ [14]. Поскольку литературные данные о показателях преломления $n_{dГПЦ}$ и $n_{dЦЭЦ}$ отсутствовали, они были рассчитаны методом Фогеля [16]. Согласно Фогелю, молекулярная рефракция полимера $MR = n_{d\text{полимер}}\, m$, где m – молекулярная масса звена, $n_{d\text{полимер}}$ – показатель преломления полимера. В литературе [16] приведены следующие групповые вклады в молекулярную рефракцию для λ = 589 нм: R_{CH3} = 17.66, R_{CH2} = 20.64, R_{CH} = 23.49, $R_{Оацетальный}$ = 22.99, $R_{ОНвторичный}$ = 23.95, $R_{Оэфир}$ = 23.18, R_{CN} = 36.67. Рассчитанные по этим данным молекулярные рефракции MR и показатели преломления $n_d = MR/m$ составили 510.83 и 1.52 для ГПЦ; 487.46 и 1.519 для ЦЭЦ. Полученные значения n_d удовлетворительно согласуются с показателями преломления эфиров целлюлозы [17] при 294 K: 1.54 (ацетат целлюлозы, частично омыленный), 1.501 (нитроцеллюлоза) 1.47–1.52 (бензилцеллюлоза), 1.479 (этилцеллюлоза), 1.497 (метилцеллюлоза, при 298 K). Литературное значение n_d для ГЭЦ равно 1.534 [18].

Концентрационные зависимости рассчитанных размеров рассеивающих свет частиц приведены на рис. 4. Видно, что с повышением концентрации полимера радиус частиц увеличивается с 70 до 1200 нм. Наиболее резкий рост размера частиц наблюдается при образовании ЖК-фазы. Следует отметить, что для всех систем в диапазоне концентраций $0.1 < \omega_2 < 0.4$ размер частиц практически не изменяется. Очевидно, что эти крупные частицы состоят из большого числа макромолекул.

Для определения молекулярных параметров полимеров в разбавленных растворах использовали метод динамического рассеяния света, позволяющий рассчитывать размер рассеивающих свет частиц по их коэффициентам диффузии. Результаты приведены в таблице. Там же представлены литературные данные о величине сегмента Куна данных макромолекул [2]. В таблице также даны

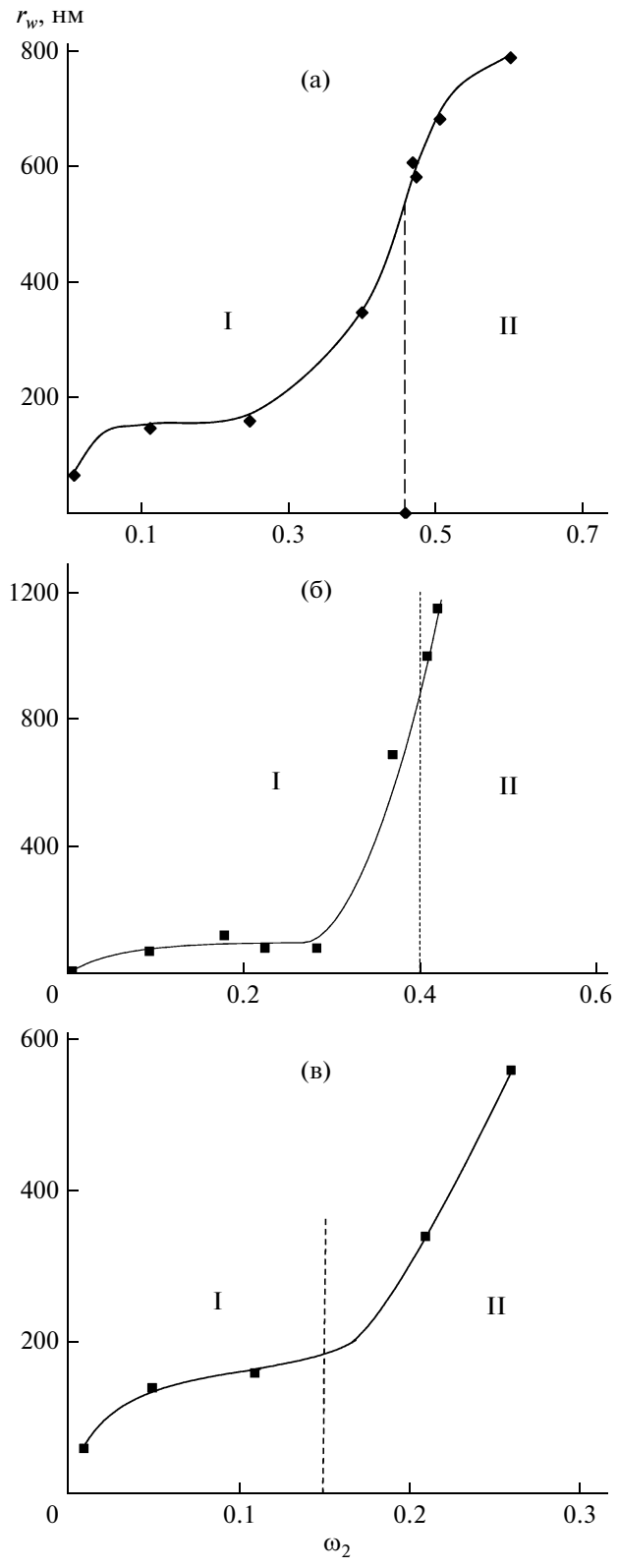


Рис. 4. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц систем ГПЦ–этанол (а), ЦЭЦ–ДМАА (б), ГЭЦ–вода. I, II – изотропная и анизотропная области соответственно.

рассчитанные величины контурной длины макромолекул. Расчет проводили по уравнению $L = nl$, где l – длина целлобиозного остатка, равная 1.03 нм [2], n – число целлобиозных остатков в макромолекуле. Из полученных результатов следует, что макромолекулы ГПЦ и ЦЭЦ содержат примерно 7–8 сегментов Куна, а макромолекулы ГЭЦ – 58 сегментов. Из соотношения L и размера сегментов Куна следует, что макромолекулы ГПЦ и ЦЭЦ в разбавленных растворах более вероятно имеют конформацию стержня, а макромолекулы ГЭЦ – конформацию клубка с размером $(h^2)^{1/2}$. Размер клубка находили по уравнению $(h^2) = NA^2$ [19], где A – сегмент Куна, N – число сегментов в макромолекуле. Полученная величина $(h^2)^{1/2}$ составила 120 нм.

Совокупность данных о размерах рассеивающих свет частиц свидетельствует о том, что в разбавленных растворах ГЭЦ существуют супрамолекулярные частицы, состоящие из нескольких макромолекул. При повышении концентрации полимера до $\omega_2 = 0.05–0.08$ размер частиц увеличивается в 8–10 раз, а в диапазоне концентраций $0.1 < \omega_2 < 0.25$ практически не меняется. Это характерно для всех трех изученных систем. Наиболее резкое возрастание размеров надмолекулярных частиц (более чем в 40–50 раз) наблюдается при образовании ЖК-фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 234. P. 73.
2. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
3. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
4. *Вшивков С.А.. Адамова Л.В., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Древаль В.Е., Галяс А.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 867.
5. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1141.
6. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
7. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
8. *Вшивков С.А. Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
9. *Berne B.J., Pecora R.* Dynamic Light Scattering. New York, 1976.
10. *Chu B.* Laser Light Scattering. New York : 1974.
11. *Heller W., Bhathagar H.L., Nakagaki M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1163.
12. *Heller W., Pangonis W.L.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 3. P. 498.

13. *Heller W.//* J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 9. P. 2700.

14. *Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.

15. *Коневец В.И., Андреева В.М., Тагер А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 959.

16. *Ван-Кревелен А.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

17. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.

18. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1–3.

19. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 9–14

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:532.77:546.7

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА: ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ[1]

© 2011 г. Н. И. Пакуро*, Б. И. Нахманович*, Д. В. Пергушов, Ф. Х. Чибирова***

**Федеральное государственное унитарное предприятие*
Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова
105064 Москва, пер. Обуха, 3-1/12, стр. 6
***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 14.07.2010 г.
Принята в печать 23.08.2010 г.

Исследовано влияние галогенидов ряда переходных металлов на свойства водных растворов поливинилпирролидона. Показано, что введение $ZnCl_2$ в растворы поливинилпирролидона вызывает фазовое разделение при повышении температуры. В присутствии галогенидов других переходных металлов ($CdCl_2$, $CuCl_2$) это явление не наблюдается. Однако добавление HCl и(или) галогенидов щелочных металлов в такие системы также приводит к фазовому разделению, а в системах с $ZnCl_2$ при введении солей щелочных металлов температура помутнения раствора значительно понижается. Подобное прослеживается и в случае поливинилкапролактама. Таким образом, сделан вывод о том, что наблюдаемые явления связаны с образованием в растворах сложных анионов $MtCl_4^{2-}$, способствующих глобулизации полимерных цепей при участии молекул воды, окружающих полимерные цепи, и катионов солей переходных металлов, связанных в комплексы с группами C=O лактамовых колец полимеров.

В настоящее время интерес исследователей привлекают полимеры, теряющие растворимость при повышении температуры, т.е. имеющие нижнюю критическую температуру растворения. Типичными представителями, обладающими этим свойством, являются полиизопропилакриламид, поливинилкапролактам (**ПВКЛ**), поливинилметиловый эфир и диметиламиноэтилметакрилат [1–3]. Существует тонкий баланс между силами, способствующими и препятствующими фазовому разделению в водных растворах таких полимеров, которые в определенной степени являются амфифильными. На этот баланс влияют ионная сила раствора, pH, температура и прочие факторы (детальные аспекты еще не достаточно ясны). Нет единого мнения и относительно движущей силы фазового разделения, в частности о том, превалирует ли энтропийная составляющая в уравнении Гиббса для этих процессов [3].

Поливинилпирролидон (**ПВП**), ближайший аналог ПВКЛ, не обладает термочувствительностью при атмосферном давлении до температуры кипения воды [2], но приобретает это свойство в присутствии фенолов, некоторых органических кислот, ряда солей, таких как сульфаты, карбонаты, фосфаты щелочных металлов [4–6]. Введение галогенидов щелочных металлов не приводит к подобному эффекту.

Как известно, ПВП способен к образованию комплексов с целым рядом органических и неорганических соединений: фенол и другие ароматические соединения, I_2, KI_3, органические кислоты, некоторые красители [2, 7, 8].

В ряде случаев комплексообразование является причиной появления термочувствительности у ПВП и снижения температуры фазового разделения $T_{ф.р}$ у ПВКЛ [2, 8, 9]. В работе [10] показано, что фазовое расслоение наблюдается в водных растворах ПВП в присутствии трихлоруксусной кислоты вследствие образования комплексов между звеньями полимера и недиссоциированной частью кислоты. Уменьшение степени диссоциации трихлоруксусной кислоты при добавлении в раствор HCl приводит к понижению $T_{ф.р}$. То же мы видим и в случае ПВКЛ.

Соли ряда переходных металлов, такие как галогениды ртути, цинка, кобальта, олова, также образуют комплексы с ПВП [2, 4]. Получены окрашенные комплексы состава $MtCl_2(C_6H_9)NO$,

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32505а, 06-03-08036).

E-mail: pakuro@cc.nifhi.ac.ru (Пакуро Наталия Иосифовна).

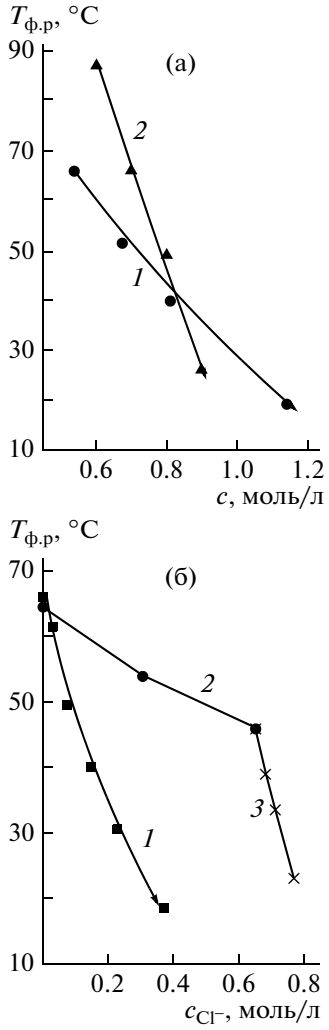


Рис. 1. Зависимость $T_{ф.р}$ растворов ПВП от концентрации $ZnCl_2$ (*1*) и $ZnSO_4$ (*2*) (а), а также растворов ПВП, содержащих $ZnCl_2$ (0.539 М), от концентрации добавленных HCl (*1*), KCl (*2*) и HCl в присутствии KCl (0.65N) (*3*) (б).

где Mt = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, в сложных растворителях (смеси ацетона, спиртов и хлористого метилена) [11]. Исследовано образование комплексов ряда галогенидов солей с ПВП в ДМФА [12]. В работе [13] методом ЯМР показано, что соли Cu^{2+} в водных растворах создают комплексные соединения с ПВП, в которых один ион меди приходится на два звена полимера. По данным работы [14] при реакции ПВП с солями Co^{2+} в спиртах также образуются комплексные соединения. После их растворения в воде характеристическая вязкость полимера оказывается ниже, чем чистого ПВП. При этом она тем меньше, чем больше содержание кобальта в растворе. Авторы предполагают, что это явление связано со сжатием клубка ПВП вследствие координации металлом нескольких донорных групп макромолекулы. Образование комплексов ПВП с рядом галогенидов переходных металлов в разбавленных водных растворах было изучено методами УФ-спектроскопии и вискозиметрии [15]. Показано, что эффективность катионов в таком случае изменяется в ряду $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$.

Представляло интерес исследовать влияние различных солей, создающих комплексы с лактамовыми кольцами ПВП и ПВКЛ, на термочувствительность полимеров в водной среде. В качестве объектов изучения были выбраны системы ПВП (ПВКЛ)–хлориды переходных металлов (Zn, Cd, Cu), данные о которых отсутствуют в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПВП фирмы “Loba-Chemie” ($M_w = 4.2 \times 10^4$) использовали без дополнительной очистки в виде водных растворов 0.8–1%.

ПВКЛ синтезировали путем радикальной полимеризации N-винилкапролактама в изопропаноле [16]. Полимер осаждали десятикратным избытком диэтилового эфира, отфильтровывали и сушили в вакууме при 90°C в течение трех дней. По данным вискозиметрии [17] $M = 3 \times 10^4$. В работе применяли 1%-ные водные растворы полученного полимера.

Растворы $ZnCl_2$, концентрацию которых определяли по методу Фольгарда [18], добавляли по каплям к растворам полимеров при постоянном перемешивании. Соли $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ квалификации ч. вводили в твердом виде. Если $T_{ф.р}$ была ниже комнатной температуры, смесь выдерживали в холодильнике до растворения полимера. Раствор помещали в термостат и нагревали со скоростью 1 град/мин. Значения $T_{ф.р}$ определяли визуально. Для контроля отдельные измерения этой величины проводили с помощью УФ-спектрометрии при $\lambda = 500$ нм на приборе фирмы “Шимадзу” с термостатированной кюветой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние $ZnCl_2$ и $ZnSO_4$ на $T_{ф.р}$ растворов ПВП

Исследовано влияние хлорида и сульфата цинка на $T_{ф.р}$ водных растворов ПВП. Показано, что добавление данных солей к растворам ПВП приводит к фазовому разделению при повышении температуры. Зависимость $T_{ф.р}$ от концентрации $ZnCl_2$ и $ZnSO_4$ показана на рис. 1а. При увеличении концентрации $ZnCl_2$ от 0.55 до 0.8 моль/л (изменение ионной силы $I = 1.62–2.43$) $T_{ф.р}$ падает от 65 до 40°C. Добавление $ZnSO_4$ приводит к аналогичным результатам, но при несколько бóльших концентрациях соли. Введение HCl в растворы

ПВП, содержащие $ZnCl_2$, вызывает значительное понижение $T_{ф.р}$ (рис. 1б, кривая *1*). Добавление KCl также вызывает некоторое понижение $T_{ф.р}$. Увеличение *I* от 1.62 до 3.89 за счет введения KCl приводит к снижению $T_{ф.р}$ от 66 до 46°C (рис. 1б, кривая *2*). Однако при добавлении в указанную систему небольшого количества HCl наблюдается резкое понижение величины $T_{ф.р}$ (рис. 1б, кривая *3*). Это явление, очевидно, не может быть связано исключительно с изменением ионной силы раствора.

Как известно, ПВП образует комплексы с катионами Zn^{2+} [2, 11]. Распределение зарядов в лактамовом кольце ПВП таково, что катионы могут взаимодействовать только с карбонильной группой кольца, несущей отрицательный заряд [12], это было подтверждено спектроскопическими методами [13].

Согласно работе [19], цепь полимера в комплексе с ионами может рассматриваться как статистический сополимер, в котором некоторые звенья несут заряд. В концентрированных растворах такие звенья могут служить точками связывания (ионные тройники) [20]. В растворе существуют также свободные ионы, которые экранируют электростатическое отталкивание ионов, связанных в комплекс с полимером, даже в отсутствие инертных солей.

В случае присутствия $ZnCl_2$ или $ZnSO_4$ в растворах ПВП возможно образование таких комплексов. Однако растворы $ZnCl_2$ имеют кислую реакцию вследствие того, что часть атомов цинка находится в составе сложных анионов $ZnCl_4^{2-}$ [21, 22]. Изучение спектров комбинационного рассеяния водных растворов $ZnCl_2$ показало, что в (0.5–4.0) N растворах преобладают ионы $ZnCl_4(H_2O)_2^{2-}$. Присутствуют также в значительных концентрациях недиссоциированный $ZnCl_2$, а также ионы $ZnCl^+$ и $ZnCl_4(H_2O)_6^{2-}$ [23]. По-видимому, комплексные анионы $ZnCl_4^{2-}$ играют существенную роль в процессе фазового разделения, являясь точками связывания звеньев полимера. На это указывает тот факт, что $T_{ф.р}$ существенно падает при добавлении в систему, содержащую $ZnCl_2$, солей щелочных металлов или HCl, что приводит к увеличению концентрации сложных анионов в растворе.

В работах [2, 24] методом ЯМР на ядрах ^{127}I, ^{81}Br, ^{35}Cl, ^{41}K, ^{23}Na и ^{14}N было показано, что спектры ядер ^{41}K и ^{23}Na не изменяются в присутствии ПВП, в то время как спектры ядер атомов, входящих в анионы, при этом существенно расширяются. Было найдено, что константы связывания соответствующих ионов и звеньев полимера изменяются в ряду

$$SCN^- > I^- > Br^- > NO_3^- > Cl^-$$

Авторы делают вывод о том, что в связывании анионов с ПВП участвуют молекулы воды, которые благодаря возможности образования двух водородных связей выступают в качестве связующего звена между звеньями ПВП и анионами.

Известно, что $T_{ф.р}$ водных растворов ПВКЛ (аналог ПВП) в присутствии солей в большей степени зависит от химического строения аниона, чем катиона [2], хотя природа этого явления не получила достаточного теоретического объяснения. По-видимому, в случае добавления солей цинка к растворам ПВП переход клубок–глобула становится легче не столько вследствие комплексообразования Zn^{2+} с группой C=O лактамовых колец полимера, сколько за счет их взаимодействия со сложным анионом $ZnCl_4^{2-}$ с участием донорных групп молекул воды, окружающих полимерные цепи:

$$>C=O^{\delta-}(H^{\delta+}OH^{\delta+})_nZnCl_4^{2-}(H^{\delta+}OH^{\delta+})_nO^{\delta-}=C<$$

Аналогичную роль может играть и двухвалентный анион при добавлении в систему $ZnSO_4$. Так как в растворе существуют свободные катионы, не исключено их участие в связывании полимерных цепей или отдельных звеньев полимерной цепи между собой:

$$>C=O^{\delta-}Zn^{2+}(O^{\delta-}H_2^{\delta+})_nZnCl_4^{2-}(H_2^{\delta+}O^{\delta-})_nZn^{2+}O^{\delta-}=C<$$

Компьютерное моделирование притяжения одноименно заряженных полиэлектролитов также показывает, что многозарядные ионы играют ключевую роль в этом явлении [25].

Влияние $CdCl_2$ на $T_{ф.р}$ растворов ПВП и ПВКЛ

Добавление $CdCl_2$ не вызывает фазового разделения растворов ПВП. Однако при введении HCl в указанную систему наблюдается появление термочувствительности. На рис. 2а представлена зависимость $T_{ф.р}$ от концентрации $CdCl_2$ при постоянном соотношении [HCl] : [$CdCl_2$], равном двум. Как видно на рисунке, имеет место резкое падение $T_{ф.р}$ при увеличении концентрации добавленных веществ. При добавлении в указанный раствор дополнительного количества HCl $T_{ф.р}$ полимера значительно понижается (рис. 2б).

Введение в раствор полимера помимо $CdCl_2$ (0.47 моль/л) солей NaCl и KCl (2 моль/л) не приводит к фазовому разделению в отличие от аналогичных систем с $ZnCl_2$. Тем не менее при добавлении в эти системы малого количества HCl наблюдается разделение фаз. На рис. 2б (кривая *1*) представлена зависимость $T_{ф.р}$ системы ПВП–$CdCl_2$–KCl от концентрации введенной HCl.

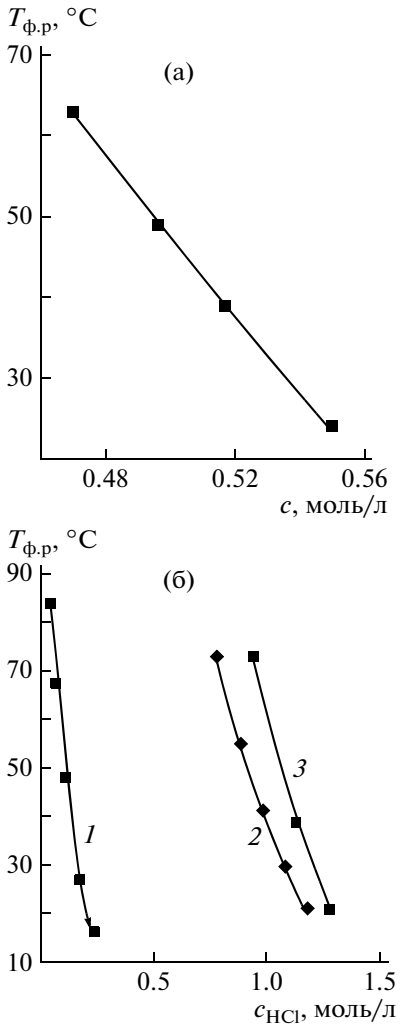


Рис. 2. Зависимость $T_{ф.р}$ Cd-содержащих растворов ПВП от концентрации $CdCl_2$ в системе ПВП–$CdCl_2$–HCl при соотношении [HCl] : [$CdCl_2$] = 2 (а) и концентрации HCl, вводимой в системы ПВП–$CdCl_2$–KCl (*1*) и ПВП–$CdCl_2$ (*2*, *3*) при [$CdCl_2$] = 0.47 (*1*, *3*), 0.65 моль/л (*2*) и [KCl] = 2.02 моль/л (б).

На рисунке видно, что зависимость $T_{ф.р}$ от концентрации HCl в этом случае очень резкая. Таким образом, $T_{ф.р}$ падает от 84 до 16.5°C, хотя ионная сила раствора при этом меняется только на 3.7%; величина pH близка к единице. Интересно отметить, что введение HNO_3 вместо HCl даже в значительно бóльшем количестве не приводит к такому эффекту.

Подобным образом ведут себя и растворы ПВКЛ. Добавление в систему ПВКЛ–$CdCl_2$ галогенидов щелочных металлов лишь слабо уменьшает $T_{ф.р}$. Однако введение в систему ПВКЛ–$CdCl_2$–KCl малого количества HCl приводит к ее резкому снижению (рис. 3). При этом следует отметить, что добавление в растворы ПВКЛ соля-

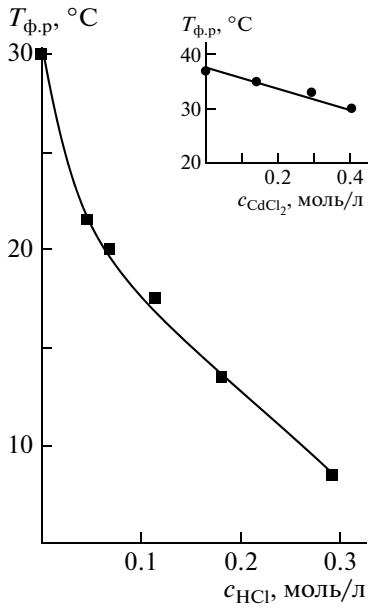


Рис. 3. Зависимость $T_{ф.р}$ раствора ПВКЛ, содержащего 0.40 моль/л $CdCl_2$, от концентрации вводимой HCl. На вставке показана зависимость $T_{ф.р}$ раствора ПВКЛ от концентрации $CdCl_2$.

ной кислоты в отсутствие солей повышает $T_{ф.р}$ [10].

Известно, что связи в молекулах галогенидов кадмия имеют более ковалентный характер, чем в соответствующих солях цинка. Но и в водных растворах галогенидов кадмия имеет место образование сложных анионов $CdCl_3^-$ и $CdCl_4^{2-}$, особенно в присутствии избытка Cl^- [21, 22]. Так, по данным работы [26] в концентрированных водных растворах $CdCl_2$ ($I = 4.5$), содержащих избыточные ионы Cl^- (4N), 50% кадмия находится в формах $CdCl_3^-$ и $CdCl_4^{2-}$. В 2.5 M растворах $CdBr_4$ обнаружены сложные анионы $CdBr_4^{2-}$.

По-видимому, в системе ПВП–$CdCl_2$–HCl часть катионов Cd^{2+} тоже присутствует в системе в виде сложных анионов $CdCl_4^{2-}$, что способствует уплотнению клубков полимера и тем самым облегчает разделение фаз при нагревании раствора. Тот факт, что фазовое разделение не наблюдается (если в указанной системе HCl заменить на HNO_3) подтверждает роль сложного аниона $CdCl_4^{2-}$ в описанных явлениях.

Влияние $CuCl_2$ на $T_{ф.р}$ растворов ПВП и ПВКЛ

Как и в случае $CdCl_2$, добавление $CuCl_2$ к раствору ПВП не приводит к фазовому расслоению. Введение в систему HCl изменяет цвет раствора от голубого к зеленому, но также не вызывает по-

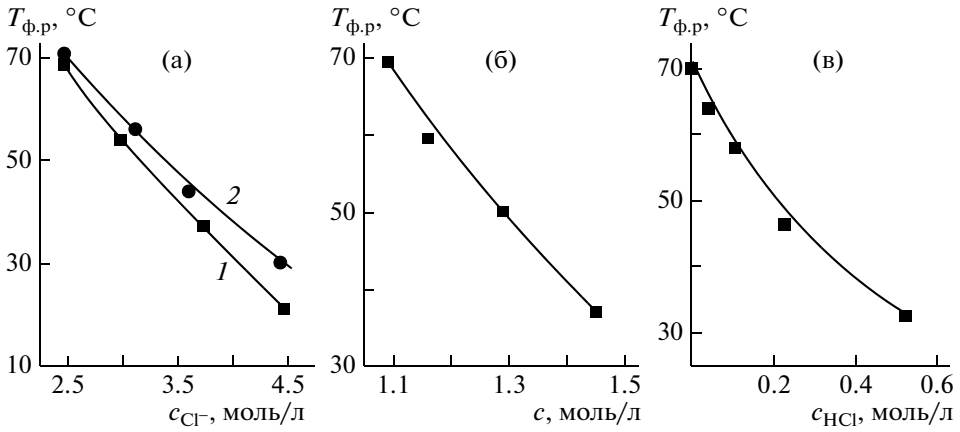


Рис. 4. Зависимость $T_{ф.р}$ Cu-содержащих растворов ПВП от концентрации NaCl (*1*) и KCl (*2*), вводимых в систему ПВП–$CuCl_2$ (1.08 моль/л) (а), концентрации $CuCl_2$ в системе ПВП–$CuCl_2$–NaCl при соотношении [NaCl] : [$CuCl_2$] = = 2.35 (б) и концентрации HCl, вводимой в систему ПВП–$CuCl_2$ (1.09 моль/л)–NaCl (2.48 моль/л) (в).

явления твердой фазы при нагревании раствора. Однако при добавлении галогенидов щелочных металлов вместо HCl такое расслоение происходит. На рис. 4а приведены зависимости $T_{ф.р}$ от концентрации NaCl и KCl при постоянной концентрации $CuCl_2$ (1 моль/л). Видно, что фазовое разделение имеет место в диапазоне изменения концентрации солей 2.5–4.0 моль/л. На рис. 4б показана зависимость $T_{ф.р}$ от концентрации $CuCl_2$ в присутствии NaCl при постоянном соотношении Na : Cu. Видно, что $T_{ф.р}$ падает при увеличении концентрации солей. При этом добавление в указанную систему небольшого количества HCl еще более снижает $T_{ф.р}$ (рис. 4в).

Из литературных данных известно, что соли меди, как и соли других переходных металлов, образуют в присутствии избытка Cl^- анионы $MeCl_4^{2-}$ [21, 22]. Скорее всего, разделение фаз в растворах ПВП, содержащих $CuCl_2$, соли щелочных металлов и HCl, связано с присутствием в системе таких анионов. Известно также, что в отсутствие галогенидов щелочных металлов изменение цвета раствора от голубого к зеленому при добавлении HCl связано с изменением степени гидратации катиона двухвалентной меди. Голубой раствор содержит катионы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, а зеленый $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ [21], т.е. при этом не происходит образования сложного аниона $CuCl_4^{2-}$. Отсутствие в этом случае разделения фаз в растворе ПВП подтверждает сделанное предположение о роли комплексного аниона в данных процессах.

В случае ПВКЛ добавление $CuCl_2$ к растворам полимера слабо снижает их $T_{ф.р}$, но введение в систему NaCl приводит к более резкому падению $T_{ф.р}$ (рис. 5). Таким образом, и для ПВКЛ снижение $T_{ф.р}$ связано с появлением в растворе двухвалентного комплексного аниона.

Показано, что введение $ZnCl_2$ в водные растворы ПВП приводит к фазовому разделению при повышении температуры. Добавление в систему HCl и(или) галогенидов щелочных металлов снижает температуру помутнения раствора. Введение в растворы поливинилпирролидона $CdCl_2$ или $CuCl_2$ не дает такого эффекта, однако в присутствии HCl и(или) KCl (NaCl) также видно разделение фаз. Аналогичные явления наблюдаются и

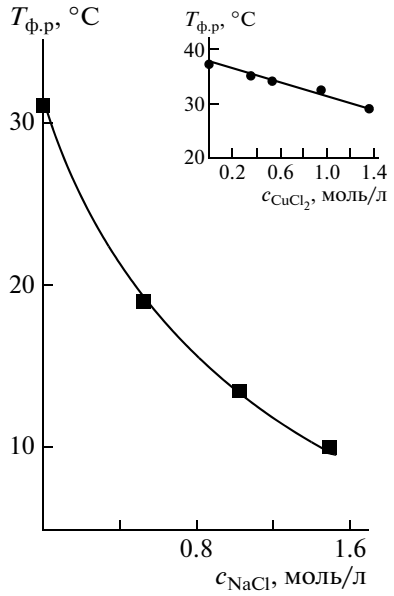


Рис. 5. Зависимость $T_{ф.р}$ раствора ПВКЛ, содержащего 1.36 моль/л $CuCl_2$, от концентрации добавляемого NaCl. На вставке показана зависимость $T_{ф.р}$ раствора ПВКЛ от концентрации $CuCl_2$.

в растворах ПВКЛ. Найдены зависимости температуры помутнения растворов ПВП и ПВКЛ от концентрации солей и HCl.

В водных растворах ПВП образуются сложные системы, включающие анионы $MeCl_4^{2-}$, комплексы катионов переходных металлов с ПВП, а также свободные ионы, экранирующие электростатическое взаимодействие между такими цепями. Сделан вывод о том, что образующиеся комплексные анионы способствуют сжатию клубков исследованных полимеров и их последующей глобулизации при повышении температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dimitrov I., Trzebika B., Müller A.H.E., Dworac A., Tsvetanov C.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.
2. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
3. *Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F.M.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
4. *Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакауова З.Х., Кудайбергенов С.Е., Джумадилов Т.К., Чердабаев А.Ш., Асаубеков М.А.* Молекулярные комплексы полимеров. Алма-Ата.: Наука КазССР, 1988.
5. *Sekikava H., Hori R., Arita T., Ito K., Nakano M.* // Chem. Pharm. Bull. 1978. V. 26. № 8. P. 2489.
6. *Нахманович Б.И., Пакуро Н.И., Ахметьева Е.И., Литвиненко Г.И., Арест-Якубович А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 941.
7. *Molyneux P., Frank H.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3169, 3175.
8. *Molyneux P.* Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. Boca Raton: CRC Press, 1984. V. 2.
9. *Okhapkin I.M., Nazimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov F.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 8130.
10. *Pakuro N.I., Yakimansky A., Chibirova F.Kh., Arest-Yakubovich A.A.* // Polymer. 2009. V. 50. № 1. P. 148.
11. *Biedermann H.-G., Graf W.* // Zeitschrift fur Naturforschung, Teil B. 1974. B. 29. S. 65.
12. *Hao C., Zhao Y., Zhou Y., Zhou L., Xu Y., Wang D., Xu D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2007. V. 45. № 13. P. 1589.
13. *Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Kanapyanova G.S., Kurmanbaeva A.A.* // Polym. Commun. 1984. V. 25. № 7. P. 220.
14. *Касымов А.С., Уринов Э.У., Ли В.А., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш.* // Узб. хим. журн. 1982. № 6. С. 26.
15. *Güner A., Sevil A.U., Güven O.* // J. Appl. Polym. Sci. B. 1998. V. 68. № 6. P. 891.
16. *Yanul N.A., Kirsh Yu.E., Verbrugghe S., Goesals E.J., Du Prez F.E.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 9. P. 1700.
17. *Eisele M., Burchard W.* // Makromol. Chem. 1990. V. 191. № 1. P. 169.
18. *Cristen H.R., Vögtle F.* Organishe Chemie-Von den Grundlagen zur Forschung (Organic Chemistry – From Fundamentals to Research). Frankfurt: Otto Salle Verlag, 1988. V. 1.
19. *Leibler L., Pezron E., Pincus R.A.* // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1105.
20. *Зезин А.Б.* Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4.
21. *Hollemann A.F., Wiberg N.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1985.
22. *Colton R., Canterford J.H.* Halides of the First Row Transition Metals. London.: Wiley, 1969. Ch. 7.
23. *Irish D.E., McCarrol B., Young T.F.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 12. P. 3436.
24. *Кирш Ю.Э., Якимов С.А., Сибельдина Л.А., Карапутадзе Т.М.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 347.
25. *Гуськова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 905.
26. *Ackerman J.J.H., Orr T.V., Bartuska V.J., Maciel G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 341.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 15–26

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЛУЧЕВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ДЕЙТЕРОТОЛУОЛЕ[1]

© 2011 г. В. Т. Лебедев*, Gy. Török, Л. В. Виноградова*****

** Учреждение Российской академии наук*
Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН
188300 Гатчина, Ленинградская обл.
*** Research Institute for Solid State Physics and Optics*
POB-49, 1525 Budapest, Hungary
**** Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 19.03.2010 г.
Принята в печать 06.07.2010 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в дейтеротолуоле изучена самоорганизация звездообразных полимеров, содержащих шесть лучей из ПС и шесть – из полярного полимера на общем C_{60}-центре ветвления. Данные сопоставлены со свойствами шестилучевых звездообразных фуллеренсодержащих ПС. Установлено, что введение дополнительных полярных лучей в шестилучевую макромолекулу приводит к ее сжатию за счет усиления степени свернутости полярных цепей в неполярном растворителе. Гетеролучевые звезды в растворах образуют надмолекулярные структуры в виде кластеров, размеры и плотность которых зависят от природы полярных лучей. Звезды с лучами из ПС и поли-2-винилпиридина слабо ассоциированы, среднее число частиц в ассоциате составляет ~1.3. Гибридные полимеры, содержащие лучи из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата, обнаруживают способность к взаимному проникновению, способствующему образованию крупномасштабных структур с диаметром ~50 нм, содержащих до 12 макромолекул. Гибридные звезды с лучами из ПС и диблок-сополимера (поли-2-винилпиридин–поли-*трет*-бутилметакрилат) проявляют умеренную склонность к самоорганизации, проявляющуюся в образовании цепных ассоциатов из четырех макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Гетеролучевые (гибридные) звездообразные полимеры, сочетающие на общем центре ветвления лучи различной природы, представляют значительный интерес благодаря присущим им свойствам *smart* полимеров [1, 2] и мицеллообразующих агентов [3–7]. На их основе получают пленки Ленгмюра [8] и материалы микродоменной морфологии с высокой периодической упорядоченностью на молекулярном уровне [9, 10]. Среди известных литературных данных по синтезу звездообразных полимеров количество работ, описывающих синтез гибридных звезд методами анионной полимеризации, сравнительно невелико. Большинство гетеролучевых звездообразных полимеров являются полидисперсными по ММ, а часто и по степени ветвления. Структурная гетерогенность таких образцов весьма затрудняет определение их молекулярных характеристик и числа ветвлений. В последние годы для синтеза гибридных звездообразных полимеров с заданной структурой предлагаются методы, использующие различные способы сочетания полимерных цепей неполярной и полярной природы на общем центре ветвления – молекуле фуллерена C_{60} [11–13]. Звездообразные фуллерен(C_{60})содержащие макромолекулы с таким малым центром ветвления обладают "эталонной" структурой, которая формируется за счет высокой региоселективности реакций "живущих" неполярных анионных полимеров с фуллереном, строгого числа присоединений и регулируемой активности образующихся на C_{60}-ядре анионных центров, использующихся в полимеризации полярных мономеров. Подобные звезды представляют собой наиболее совершенные модельные объекты для изучения фундаментальных законов самоорганизации наносистем.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 (Раздел 2 "Наноматериалы") и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00191-а).

E-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).

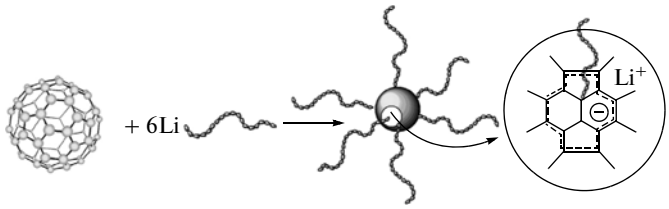
Как известно, классические гидродинамические методы имеют ограниченные возможности для исследования структуры полимеров на наноскопическом уровне. В связи с этим все более актуальными становятся высокочувствительные дифференциальные и интегральные методы рассеяния нейтронов, не возмущающие структуру и химическую природу полимера. В нашей предыдущей работе [14] изучены молекулярные характеристики и особенности тонкой структурной организации звездообразных фуллеренсодержащих прото- и дейтеро-ПС методами нейтронного рассеяния в растворах. В настоящей работе этот высокоинформативный метод использован для исследования структурных особенностей гетеролучевых звезд и их надмолекулярных образований в дейтеротолуоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимерных образцов

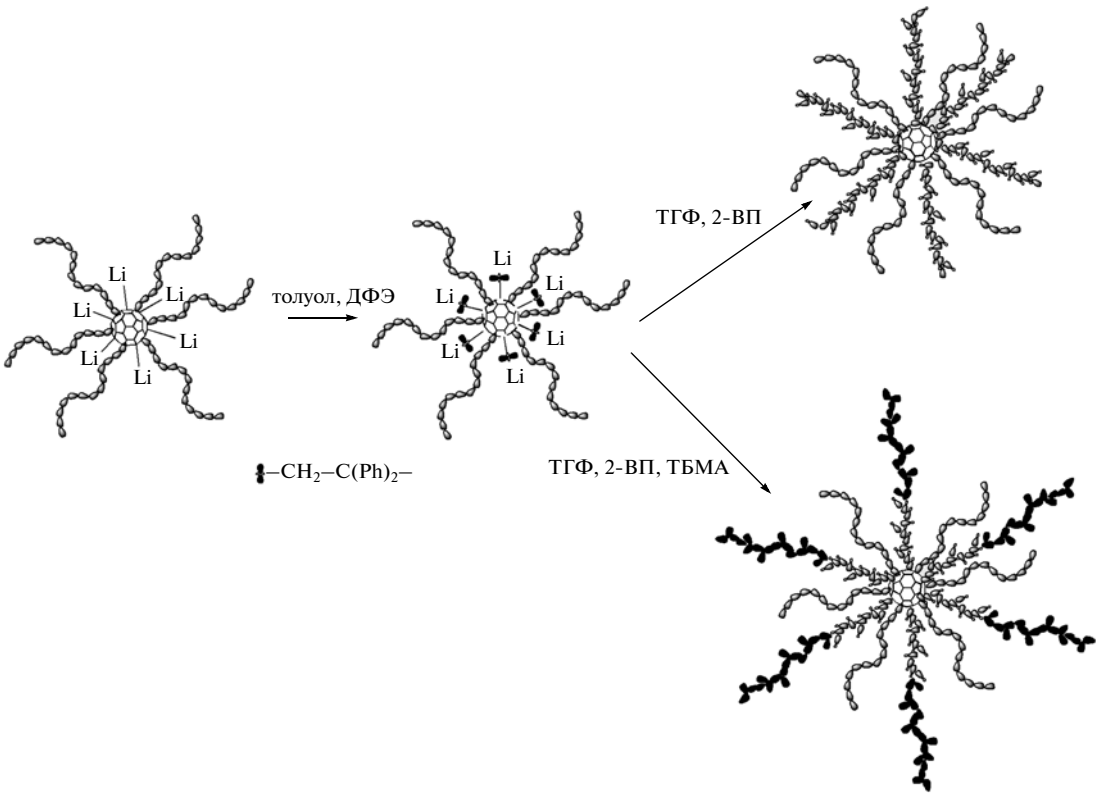
Все полимеризационные процессы проводили в специальной высоковакуумной (10^{-6} мм рт. ст.) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбиваемыми тонкостенными перегородками.

Образцы полистириллития **(ПСЛ)**, линейные ПС-предшественники, синтезировали методом анионной полимеризации стирола в бензоле. Инициатором служил олигостириллитий со средней степенью полимеризации, равной 6–8. Звездообразные шестилучевые ПС с центром ветвления фуллереном C_{60} – $(PS)_6C_{60}$ получали методом исчерпывающего графтирования фуллерена C_{60} цепями ПСЛ в смеси бензол–толуол при комнатной температуре и соотношении ПСЛ : C_{60} = 6 : 1 [15].



Синтез гибридных полимеров проводили в две стадии. На первой стадии в результате реакции ПСЛ с фуллереном C_{60} при комнатной температуре синтезировали "живой" гексааддукт $(PS^-)_6C_{60}(Li^+)_6$ [15], который далее модифицировали путем реакции с 1,1-дифенилэтиленом **(ДФЭ)** и использовали в качестве полифункционального макроинициатора для полимеризации полярных мономеров, *трет*-бутилметакрилата **(ТБМА)** или 2-винилпиридина **(2-ВП)** [11, 12, 16].

Полимеризацию полярных мономеров осуществляли в ТГФ в течение 1 ч в присутствии LiCl (LiCl : C_{60}–Li ≥ 2) при −30 и −78°C для ТБМА и 2-ВП соответственно. Для получения гибридных полимеров с полярными лучами из диблок-сополимера вначале проводили полимеризацию 2-ВП при −78°C, затем переконденсацией в вакууме в реакционную смесь вводили второй мономер (ТБМА) и поднимали температуру до −30°C.



Через 1 ч реакционную смесь дезактивировали раствором этанола в ТГФ, не нарушая вакуума.

Полимеры стирола выделяли из реакционных смесей осаждением в метанол, гетеролучевые полимеры – путем осаждения в гексан и сушили в вакууме.

Хроматографический анализ

Эксклюзионную хроматографию полимеров проводили на хроматографе фирмы "Waters" с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C. Использовали колонки с линейным стирогелем и стирогелями 10^4 и 10^3 Å. Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина. Для калибровки применяли линейные ПС-стандарты.

Нейтронные исследования

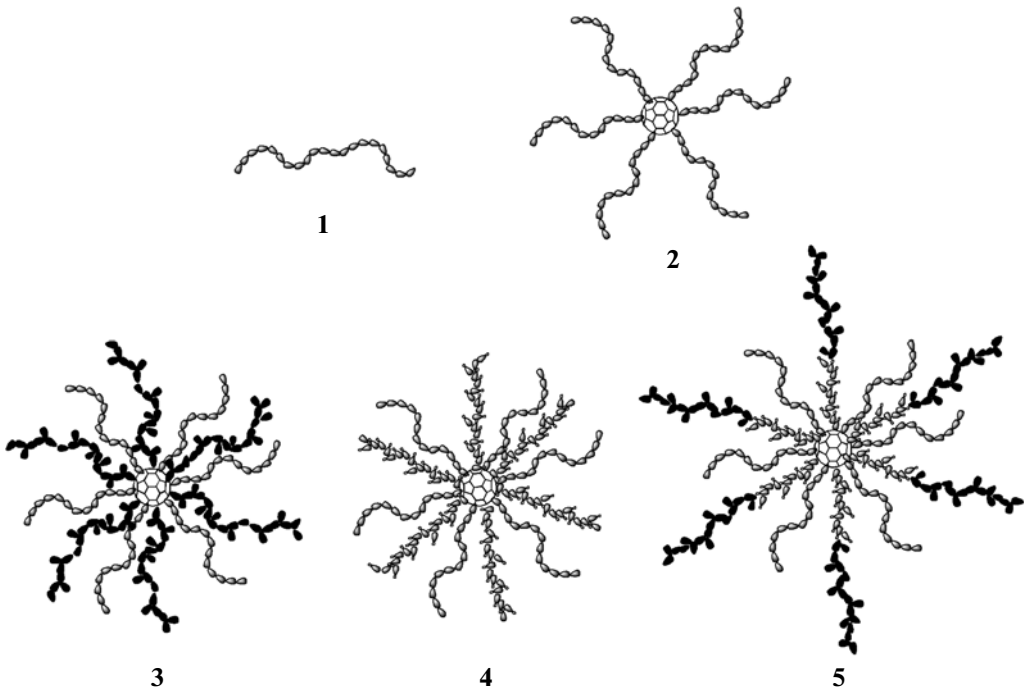
Для экспериментов по рассеянию холодных нейтронов растворы фуллеренсодержащих звездообразных ПС и гибридных полимеров готовили в D-толуоле при 20°C, выдерживая в течение суток для достижения равновесного состояния. Использовали растворы полимеров с концентрацией $c \sim 1$ г/дл.

Серию экспериментов проводили на дифрактометре "Yellow submarine" (Нейтронный центр, Будапешт, Венгрия) в диапазоне импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.08–4.5$ нм$^{-1}$ (θ – угол рассеяния). Чтобы расширить диапазон импульсов, измерения выполняли при длине волн $\lambda = 0.386$ и 0.751 нм. Ширина спектра на полувысоте от максимума $\Delta\lambda/\lambda$ составляла 0.1.

Рассеяние в растворе является изотропным в плоскости импульсов, поэтому интенсивность зависит только от модуля импульса. Для определения абсолютных сечений рассеяния растворов $\sigma(q) = d\sigma/d\Omega$ в расчете на единицу телесного угла Ω детектора и 1 см^3 объема образца данные нормировали на интенсивности, измеренные в тех же условиях для слоя H_2O (толщина 1 мм, 20°C), служившего стандартом известного сечения рассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нейтронных исследований были использованы образцы звездообразных полимеров, различающиеся природой лучей (неполярные и полярные), присоединенных к общему центру ветвления – молекуле фуллерена C_{60}. В шестилучевых звездообразных ПС-предшественниках, синтезированных для последующего получения гибридных звезд, ММ отдельного ПС-луча варьировали в узких пределах $M = (4–7) \times 10^3$ (табл. 1), поэтому в качестве полимеров сравнения в экспериментах по рассеянию нейтронов использовали линейный ПС с $M_n = 6.3 \times 10^3$ (образец 1) и синтезированный на его основе звездообразный ПС (образец 2), представляющий собой звезду, у которой к одной молекуле фуллерена C_{60} присоединено шесть ПС-лучей ($C_{60}(PS)_6$). Гетеролучевые звездообразные полимеры (образцы 3–5) содержали на C_{60}-центре ветвления шесть цепей из ПС (табл. 1) и шесть цепей из полярного полимера – из ПТБМА (образец 3), из П-2-ВП (образец 4), из диблок-сополимера П-2-ВП–ПТБМА (образец 5).



Молекулярные массы лучей из полярных полимеров в гетеролучевых звездах 3 и 4 задавали близкими ММ луча ПС в той же макромолекуле концентрацией соответствующего мономера при синтезе (табл. 1). В звездообразном полимере 5 ММ луча из диблок-сополимера по условиям синтеза в ~2 раза превышала ММ луча из ПС при заданном равенстве длин блоков из П-2-ВП и ПТБМА (табл. 1).

На основе предшествующих данных по гидродинамическим исследованиям звездообразных ПС [17] и гибридных полимеров 3 и 4 [11, 18] было показано, что структура полученных звезд соответствует регулярной, а в гетеролучевых макромолекулах общее число ветвлений f составляет ~12.

Анализ импульсных зависимостей сечения нейтронного рассеяния

Для получения представлений о молекулярной и надмолекулярной структуре звездообразных полимеров в D-толуоле (20°C) было изучено поведение сечений рассеяния нейтронов σ в зависимости от переданного импульса q (рис. 1) в диапазоне его изменения, отвечающего масштабам $\sim\pi/q$ от длины сегмента цепи ПС и выше (~1–40 нм). Рассеяние, наблюдающееся у верхнего края q-диапазона ($q \geq 0.5$ нм$^{-1}$), обусловлено наличием в растворах неоднородностей концентрации звеньев сегментального масштаба (длина сегмента цепи ПС $A = 2.0$ нм, число звеньев в сегменте – 7.9 [19]). Из сравнения зависимостей $\sigma(q)$ (рис. 1, точки *1–5*) видно, что в указанном выше интервале импульсов q значения сечений рассеяния σ в растворах шестилучевого ПС (точки *2*) и образцов гибридных полимеров (точки *3–5*) близки друг к другу. Эти результаты свидетельствуют о том, что в толуоле статистическая гибкость линейного ПС-предшественника и лучей в звездообразных полимерах на сегментальном масштабе существенно не различается, что согласуется с близкими размерами сегментов Куна ($A \sim 2$ нм) для ПС, ПТМБА и П-2-ВП в растворителях хорошего термодинамического качества [19].

Вблизи нижнего края q-диапазона ($q \leq 0.1$ нм$^{-1}$) при импульсах, отвечающих масштабам цепей и надмолекулярных структур, в растворе образца 3 ($(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$) наблюдалось рассеяние (рис. 1, точки *3*), на порядок более сильное по сравнению с данными для шестилучевых ПС-звезд (рис. 1, точки *2*), что свидетельствует о наличии в указанной системе рассеивающих объектов значительных размеров – надмолекулярных образований в виде крупных кластеров, образующихся в результате ассоциации гетеролучевых макромолекул. На то, что гибридные звезды $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$ интегрированы в крупномасштабные структуры, указывает прирост величины пропускания $T_r = \exp(-\sigma_t x_S)$, где σ_t – сечение рассеяния на единицу объема образца (см^3) толщиной x_S в область углов вне апертуры центральной ячейки детектора (телесный угол, перекрываемый одной ячейкой площадью 1 см^2, составляет $\Delta\Omega \sim 3 \times 10^{-6}$ стерических радиан). Параметр T_r представляет собой долю нейтронов, прошедших через образец без рассеяния, либо рассеянных нейтронов в пределах апертуры ячейки детектора (характерный угол рассеяния $\theta_m \sim 1 \times 10^{-3}$ рад, импульс $q_m = (4\pi/\lambda)\sin(\theta_m/2) \sim 1 \times 10^{-2}$ нм$^{-1}$). Измеренная для образца 3 величина T_r выше на ~10% по сравнению с T_r для остальных систем (табл. 2), т.е. в образце 3 выражено рассеяние в область весьма малых углов $\theta \leq \theta_m$, что обусловлено наличием крупных структур диаметром $\sim 2\pi/q_m \sim 10^3$ нм.

Подобные явления в рассеянии нейтронов обнаружены и для растворов гибридных полимеров с полярными лучами блочной природы с концевым блоком из ПТБМА (образец 5). По сравнению с образцом 3 у гибридных звезд $(PS)_6C_{60}(P2VP\text{-}b\text{-}PTBMA)_6$ ассоциация менее выражена, а средние размеры надмолекулярных структур меньше. Об этом свидетельствует сдвиг области импульсов, в которой детектируется избыточное рассеяние относительно уровня рассеяния для ПС-звезд, в сторону больших значений $q \leq 0.3$ нм$^{-1}$ (рис. 1).

Для гибридов, содержащих лучи из ПС и П-2-ВП (образец 4), характер зависимости $\sigma(q)$ близок тому, который наблюдался для ПС-звезд (образец 2).

Структурная организация звездообразных полимеров в растворах

Более развернутая информация о структурной организации звездообразных полимеров была получена с помощью Фурье-преобразования сечений рассеяния $\sigma(q)$ в пространственные функции молекулярных корреляций $\gamma(R)$ [20, 21]:

$$\sigma(q) = (\Delta K)^2 N_P V_P^2 F(q)^2 S(q), \quad (1)$$

$$\gamma(R) = (\Delta K V_1)^2 \langle \Delta n(0) \Delta n(R) \rangle = (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR)/(qR)] 4\pi q^2 dq \quad (2)$$

Зависимость сечения рассеяния от импульса $\sigma(q)$ (1) для системы из N_P полимерных цепей включает структурный фактор $S(q)$, отражающий степень упорядочения системы, квадрат фактора контраста $(\Delta K)^2$ в рассеянии между полимером и растворителем, форм-фактор $F(q)$ и исключенный объем V_P отдельной цепи. Функция $\gamma(R)$ (2), в которую входит квадрат объема звена цепи V_1, определяется усредненным произведением от-

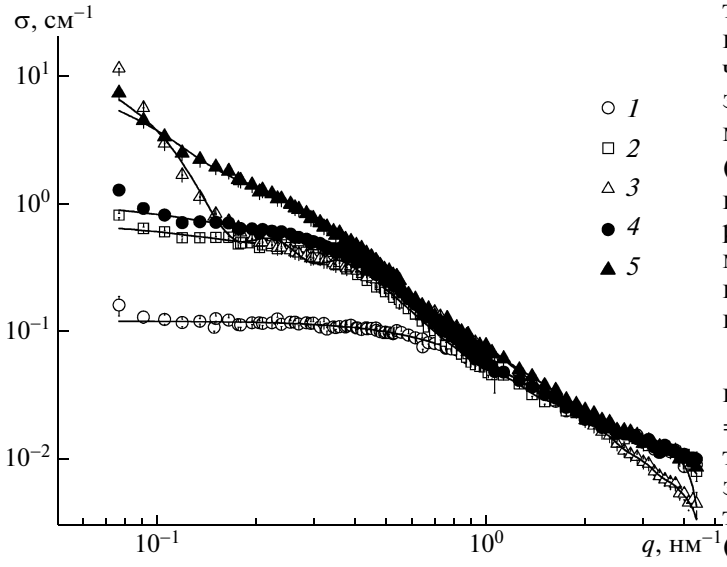


Рис. 1. Зависимости сечений рассеяния σ от импульса q в дейтеротолуоле для линейного ПС-предшественника (*1*), шестилучевого ПС (*2*), а также гибридов 3 (*3*), 4 (*4*) и 5 (*5*).

клонений численной концентрации звеньев $\Delta n(0)$ и $\Delta n(R)$ в двух точках на расстоянии R. Звенья ПС имеют фактор контраста в толуоле $\Delta K_{ПС} = 4.26 \times 10^{10}$ см$^{-2}$, для звеньев из ПТБМА фактор контраста несколько выше (5.14×10^{10} см$^{-2}$). В случае П-2-ВП параметр $\Delta K_{П2ВП}$ равен 3.97×10^{10} см$^{-2}$, что сопоставимо с аналогичной характеристикой для ПС. Учитывая, что в каждой из гибридных звезд число полярных лучей равно числу ПС-лучей, рассеивающую способность звездообразных макромолекул (образцы 3, 4 и 5) можно оценить как $(\Delta K_3/\Delta K_{ПС})^2 = 1.28$, $(\Delta K_4/\Delta K_{ПС})^2 = 0.93$ и $(\Delta K_5/\Delta K_{ПС})^2 = 1.09$. Из приведенных данных видно, что для всей серии образцов эффективная рассеивающая способность макромолекул находится на одном уровне, а степень различия по данному параметру не превышает 30%.

На рис. 2 приведены спектры молекулярных корреляций с использованием функции $G(R) = R^2\gamma(R)$, наиболее удобной для описания изотропных систем, которыми являются растворы звездообразных полимеров. Значения $G(R)$ характеризуют вероятности парных корреляций частиц (звеньев цепей, сегментов, лучей и звезд в целом) в сферических слоях на расстоянии радиуса R от любой выбранной центральной частицы.

Спектры корреляций для линейного ПС-луча и ПС-звезд представлены широкими пиками с максимумами при значениях радиуса $R_m \sim 2$ и ~4 нм соответственно (рис. 2, точки *1* и *2*). Это свидетельствует о том, что размер ПС-звезд вдвое больше размеров клубка ПС-предшественника. В приближении Бенуа [22] для функции рассеяния звезд с гауссовыми лучами положение максимума R_m корреляционной функции примерно соответствует радиусу инерции звезды $R_{Gst} = R_m/\beta \sim$ ~ 4 нм, где коэффициент $\beta \sim 1$. Расчеты показали, что закону рассеяния Бенуа для звездообразных

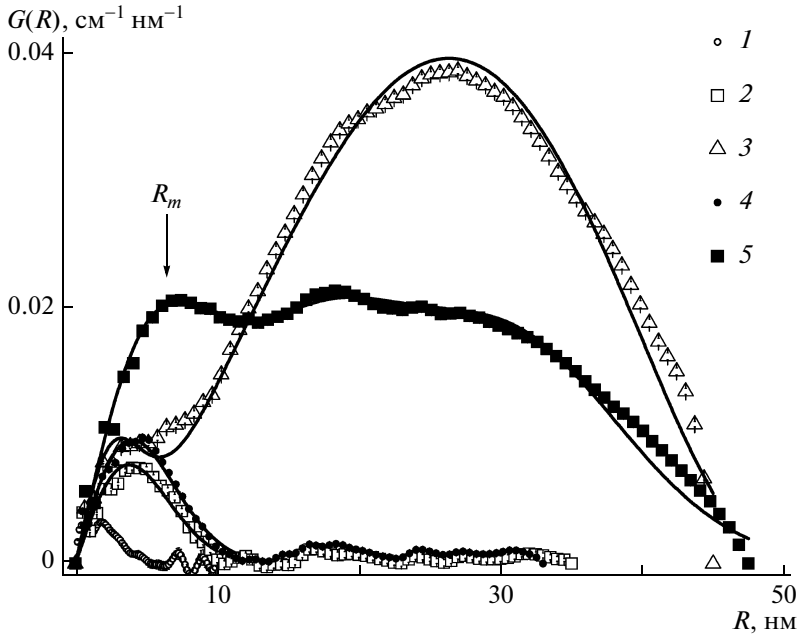


Рис. 2. Корреляционные функции $G(R)$ в зависимости от радиуса R для ПС-предшественника (*1*), шестилучевого ПС (*2*), а также гибридов 3 (*3*), 4 (*4*) и 5 (*5*). Кривые – функции аппроксимации (4)–(6).

Таблица 1. Молекулярные характеристики образцов полимеров 1–5

Образец	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_{теор} \times 10^{-3}$ полярного луча	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$ звезды**
	ПС-луча*			
PS (ПС-предшественник) (1)	6.3	1.05		
$(PS)_6C_{60}$ (2)	6.3	1.05		
$(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$ (3)	4.2	1.06	6.7	48 ± 8
$(PS)_6C_{60}(P2VP)_6$ (4)	6.3	1.06	6.0	75 ± 6
$(PS)_6C_{60}$(P2VP-b-PTBMA)$_6$ (5)	6.9	1.04	12.1	

* Данные эксклюзионной хроматографии.
** Данные диффузионно-вискозиметрического анализа [11, 18].

Таблица 2. Величины пропускания нейтронов T_r (безразмерные) и параметры аппроксимации модельных функций (4)–(6) для образцов полимеров 1–5

Образец, №	T_r		$\alpha \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ нм$^{-2}$	R_{Gst}, нм
	$\lambda = 0.386$ нм	$\lambda = 0.751$ нм		
1				2.00 ± 0.06
2	0.702	0.641	43.23 ± 0.26	4.05 ± 0.02
3	0.828	0.792	52.48 ± 0.31	2.71 ± 0.02
4	0.694	0.646	40.28 ± 0.23	4.07 ± 0.02
5	0.701	0.701	50.66 ± 0.15	6.22 ± 0.01

Примечание. α – множитель, характеризующий рассеивающую способность звезд, R_{Gst} – радиус инерции звезды.

полимеров в достаточной степени отвечает корреляционная функция

$$R^2\gamma(R) = G(R) = G_{st}(R) \sim R\exp[-R^2/2R_m^2] \quad (3)$$

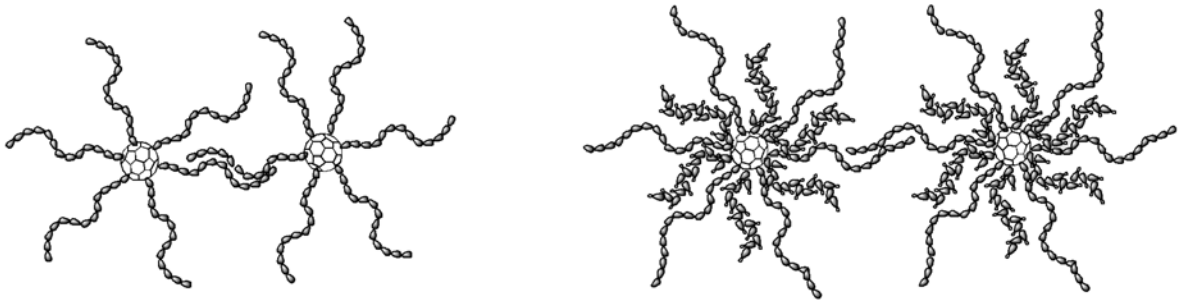
(индекс "*st*" здесь и в дальнейшем означает использование корреляционной функции для описания структуры звезд).

Параметр $R_m = \beta R_{Gst}$ связан с их радиусом инерции через коэффициент β, равный 0.95 и 0.98 для звезд с числом ветвлений $f = 6$ и 12 соответственно. Величины коэффициента β предварительно были найдены из численных расчетов с использованием функции Бенуа [22].

В спектре $G(R)$ образца 3 (гибрид $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$) (рис. 2, точки *3*) вклад корреляций звеньев лучей внутри звезд при $0 \le R \le 10$ нм (верхний предел соответствует диаметру звезды $\sim 2R_{Gst}$) суммируется с вкладом надмолекулярных корреляций, поэтому радиус инерции звезды R_{Gst} можно определить лишь приблизительно величиной ~3 нм. Вклады надмолекулярных корреляций сильно проявлены на масштабах $R \sim 10$–45 нм $\ge 2R_{Gst}$ и отражают ассоциацию звезд в кластеры с радиусом $R_{CL} \sim 27$ нм, что соответствует положению максимума спектра R_m. Среднюю степень ассоциации для частицы n_A (число частиц, связанных с ней в кластере) можно оценить из отношения площадей под кривой $G(R)$ в интервалах $10 \le R \le 45$ нм и $0 \le R \le 10$ нм, соответствующих межмолекулярным (S_A) и внутримолекулярным (S_{st}) корреляциям ($n_A = S_A/S_{st}$). Внутри кластера в среднем каждая звезда связана с определенным числом аналогичных частиц, $n_A \sim 11$, т.е. кластер представляет собой объект диаметром ~50 нм, собранный из ~12 звездообразных макромолекул.

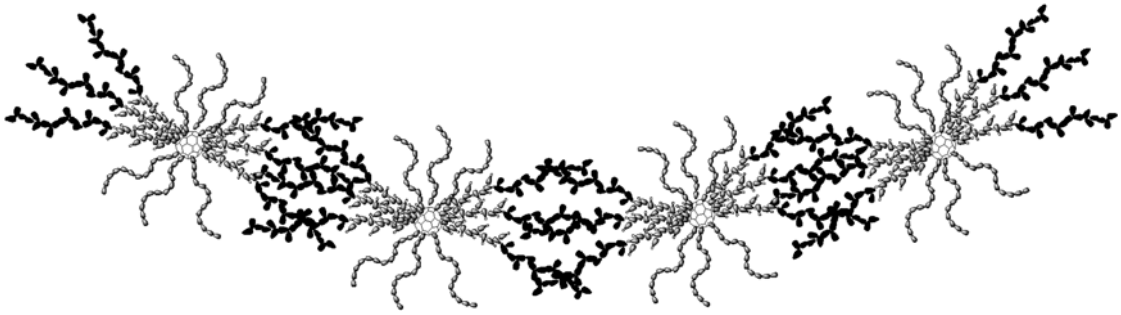
Для образца 3 $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$ тонкая структура спектра $G(R)$ (рис. 2, точки *3*), характеризующая наиболее вероятные расстояния между частицами, недостаточно выражена. Из этого следует, что образующиеся в растворе кластеры являются слабо упорядоченными.

В отличие от гибридного образца 3 звезды с лучами из ПС и П-2-ВП (образец 4) ассоциированы слабо. Среднее число частиц в ассоциате, образованном звездообразными макромолекулами $(PS)_6C_{60}(P2VP)_6$, составляет $(n_A + 1) \sim 1.3$, что практически совпадает со степенью ассоциации ПС-звезд, $(n_A + 1) \sim 1.2$. Приведенная схема иллюстрирует взаимодействие ПС-звезд и гибридных звезд 3 через контакты ПС-лучей.



В отношении внутримолекулярных корреляций звезды, содержащие лучи из ПС и П-2-ВП, также не обнаруживают радикальных отличий от ПС-звезд, о чем свидетельствует примерно одинаковое положение максимумов спектров $R_m \sim$ ~ 4 нм для образцов 2 и 4 (рис. 2).

По сравнению с рассмотренными ПС-звездами и гибридами 3 и 4 звезды с полярными лучами из диблок-сополимера $(PS)_6C_{60}$(P2VP-b-PTBMA)$_6$ (образец 5) характеризуются увеличенными размерами, что следует из смещения максимума спектра в позицию R_m ~ 7 нм (рис. 2, точки *5*), согласующемуся с заданной удвоенной ММ полярных лучей, по сравнению с молекулярной массой ПС-луча (табл. 1). Макромолекулы образца 5 проявляют умеренную склонность к ассоциации, о чем можно судить по вторичному максимуму (R'_m ~ 18–19 нм) и наличию области корреляций в спектре при R ~ 20–40 нм (рис. 2, точки *5*). Вторичный максимум R'_m обусловлен контактами звезд, когда их центры сближены на расстояние диаметра, однако при этом не происходит взаимного проникновения. Оцененный в приближении однородной частицы диаметр звезды $d_{st} = 2R_{Gst}(5/3)^{1/2} \sim 19$ нм соответствует позиции вторичного максимума $\sim R'_m$. Отношение площадей под спектральной кривой в интервалах $0 \le R \le 12$ нм, $12 \le R \le 48$ нм, в которых преобладают корреляции внутри звезд (S_{st}), либо между ними (S_A), дает координационное число $n_A = S_A/S_{st} \sim 2.9$. Отсюда следует, что в среднем каждая звезда ассоциирована приблизительно с тремя аналогичными частицами и находится в кластере радиусом ~20 нм, состоящим из ~4 макромолекул. Наличие плато на широком корреляционном максимуме ($12 \le R \le 48$ нм) означает, что число соседних частиц в первой и последующих координационных сферах примерно одинаковое. Следовательно, кластеры по своему строению близки к цепным структурам (внутри цепи к каждой частице примыкают 2 соседние частицы), как показано ниже:



В полярных лучах гибрида 5 внутренние блоки из П-2-ВП поджаты к ядру, но наружные блоки из ПТБМА выходят за пределы сферы цепей из ПС и способны взаимодействовать с “пучками” аналогичных полярных цепей, что и приводит к появлению цепных ассоциатов. Образование подобных надмолекулярных структур демонстрирует спектр молекулярных корреляций (рис. 2, точки *5*).

Молекулярные корреляции в растворах звездообразных полимеров

Приведенная выше интерпретация экспериментальных данных в значительной степени носит качественный характер. Для количественного описания был проведен анализ на основе модельных корреляционных функций $G_{st}(R)$ для всех звездообразных полимеров:

для ПС-звезд и $(PS)_6C_{60}(P2VP)_6$

$$G_{st}(R) = \alpha\, R \exp[-R^2/2R_m^2], \quad (4)$$

для $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$

$$G_1(R) = G_{st}(R) + G_{1A}(R), \quad (5)$$

для $(PS)_6C_{60}(P2VP\text{-}b\text{-}PTBMA)_6$

$$G_{SH}(R) = G_{st}(R) + G_{SHA}(R) \quad (6)$$

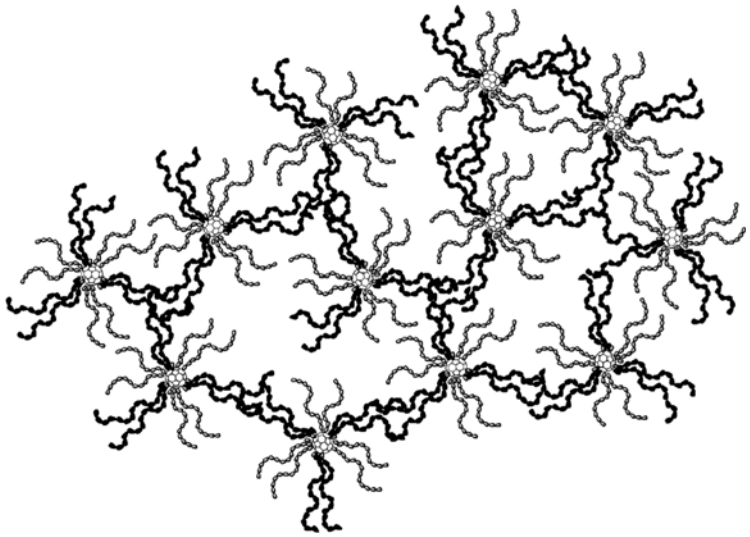
Параметры аппроксимации функций представлены в табл. 2. В равенствах (4)–(6) функция $G_{st}(R)$ включает множитель α, пропорциональный концентрации звезд, квадрату фактора контраста и массе отдельной звезды с радиусом инерции $R_{Gst} = R_m/\beta$, где, согласно расчетам, $\beta = 0.95$ и 0.98 при функциональности $f = 6$ и 12 (табл. 2).

Функция $G_{st}(R)$ является хорошим приближением для корреляционной функции звезд с гауссовыми лучами по Бенуа [22] и в такой форме хорошо аппроксимирует данные для гетеролучевых звезд (рис. 2, точки *3*–*5*).

В формуле (5) для гибрида 3 $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$ функция

$$G_{1A}(R) = \alpha_A R^2[1 - (3/4)(R/R_A) + (1/16)(R/R_A)^3] \quad (7)$$

описывает ассоциаты звезд в рамках модели однородных сфер радиуса $R_A = 25.34 \pm 0.01$ нм, где множитель $\alpha_A = (3.96 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ нм$^{-3}$ пропорционален квадрату фактора контраста полимера в среде растворителя, концентрации полимера и массе кластера. Как видно из результатов анализа с использованием функций (4) и (7), ассоциаты гибридных звезд 3 представляют собой достаточно крупные глобулярные структуры диаметром ~50 нм, внутри которых различимы составляющие их структурные элементы. Радиус инерции таких элементов оказывается на ~30% меньше, чем у ПС-звезд, и составляет всего $R_{Gst} \sim 2.7$ нм (табл. 2). Величина R_{Gst} – это наблюдаемый радиус инерции звезд, когда они связаны перекрывающимися полярными лучами, и, по сути, представляет собой радиус плотных центральных областей взаимопроникающих звезд, центры которых сближены на расстояние $\sim 2R_{Gst}$. Формирование такого рода структур, строение которых схематически показано ниже, отражает тенденции к нанофазному разделению раствора полимера, включающего полярные и неполярные цепные компоненты.



В формуле (6) для образца 5 с полярными лучами из диблок-сополимера, $(PS)_6C_{60}(P2VP\text{-}b\text{-}PTBMA)_6$, функция

$$G_{SHA}(R) = \alpha_1 R^2 \exp[-(R - L_1)^2/2\delta_1^2] + \alpha_2 R^2 \exp[-(R - L_2)^2/2\delta_2^2] \quad (8)$$

характеризует корреляции звезд в ассоциатах, внутри которых центры масс звезд находятся на расстояниях L_1 и L_2. Вероятности локализации звезд на этих расстояниях определяются факторами $\alpha_1 = (0.641 \pm 0.003) \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ нм$^{-3}$ и $\alpha_2 = (0.238 \pm 0.002) \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ нм$^{-3}$. Дисперсии расстояний заданы параметрами δ_1 и δ_2. Из расчетов установлено, что расстояния кратны радиусам инерции звезд, $L_1 = R_{Gst}$, $L_2 = 2R_{Gst}$. Что касается дисперсии L_1, то она также может быть принята равной радиусу инерции $\delta_1 = R_{Gst}$. Для удвоенного расстояния (L_2) результирующая дисперсия определяется сложением двух случайных величин, т.е. $\delta_2 = \sqrt{2}\,\delta_1$. Таким образом, для аппроксимации данных, представленных на рис. 2, достаточно параметров α, α_1, α_2 и R_{Gst}.

Внутримолекулярное строение звездообразных полимеров

Наряду с обсуждением общей картины и модельных представлений о молекулярных и надмолекулярных корреляциях разветвленных полимеров значительный интерес представляет рассмотрение строения отдельных типов звезд путем оценки размеров полярных и неполярных лучей и сопоставления их с размерами линейных цепей ПС в растворе.

Из величины радиуса инерции ПС-звезды $R_{Gst} = 4.05 \pm 0.02$ нм по модели Бенуа был определен размер луча $R_{GA} = [f/(3f - 2)]^{1/2} R_{Gst} \sim 2.5$ нм (f – функциональность звезды). Данные рассеяния нейтронов для линейного ПС-предшественника с $M = 6 \times 10^3$ анализировали, используя непосредственно корреляционную функцию $\gamma(R)$ (рис. 3). Из аппроксимации данных с помощью корреляционной функции для гауссовой цепи

$$\gamma(R) \sim (1/R)\exp(-R/R_C) \quad (9)$$

было найдено значение радиуса корреляции цепи ПС $R_C = R_G/\sqrt{3} = 1.15 \pm 0.04$ нм и радиуса инерции $R_G = 2.00 \pm 0.06$ нм. С другой стороны, исходя из массы луча и известной длины сегмента Куна, $L_S \sim 2$ нм (~8 звеньев цепи) [19], значение R_G составляет ~2.2 нм. Таким образом, радиусы инерции лучей в ПС-звезде несколько выше, чем размеры свободных цепей ПС ($R_{Gst} \sim 2.0$ нм, табл. 2), что отражает звездообразное строение макромолекулы и возможное влияние центра ветвления на конформацию лучей.

Гибридные звезды $(PS)_6C_{60}(P2VP)_6$ (табл. 2, образец 4) имеют радиус инерции $R_{Gst} = 4.07$ нм, что очень близко к размерам ПС-звезд (образец 2). Из этого следует, что лучи различной природы в гибриде 4 по размерам и конформации подобны лучам в ПС-звездах, т.е. звездообразные макромолекулы проявляют себя как регулярные. Эти данные подтверждают заданную синтезом регулярную структуру полимеров и соответствуют результатам гидродинамических исследований [18]. В случае гибридов 2 (образец 3 $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$) наблюдаемый радиус инерции вдвое меньше размера ПС-звезды (табл. 2), что также согласуется с заданными по условиям синтеза молекулярными параметрами гибридной звезды и ММ, определенными диффузионно-вискозиметрическим анализом (табл. 1) [11].

В случае гибридов с полярными лучами из диблок-сополимеров, (образец 5 $(PS)_6C_{60}(P2VP\text{-}b\text{-}PTBMA)_6$) с использованием уравнения

$$3R_{Gst}^2 = R_{GA}^2 + 2r_G^2$$

был оценен радиус оболочки из полярных цепей r_G. Величина r_G составила ~7.4 нм, что соответствует значению невозмущенного диаметра луча $h_\theta \sim 7.6$ нм, имеющего контурную длину вдвое

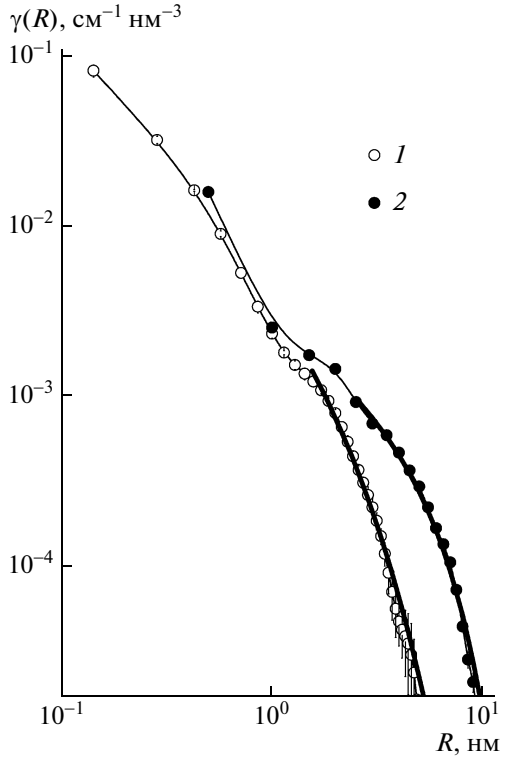


Рис. 3. Поведение корреляционной функции $\gamma(R)$ в зависимости от радиуса R для линейного ПС-предшественника (*1*) и звездообразного ПС (*2*). Линиями показаны модельные функции аппроксимации (9) и (4) для линейного и звездообразного ПС соответственно. В последнем случае использована функция (4), нормированная на величины R^2.

больше, чем у луча ПС. Эти данные также не противоречат представлениям о структуре гибридной звезды 5, заданной условиями синтеза (полярные лучи по ММ вдвое больше лучей из ПС).

Чтобы выявить особенности распределения звеньев в полярных лучах гетеролучевых звезд в зависимости от химической природы полярных компонентов и подтвердить механизм ассоциации звезд в слабо полярном растворителе за счет сегрегации полярных лучей, были построены разностные корреляционные функции

$$\Delta\gamma(R) = \gamma_H(R) - \gamma_{PS}(R), \quad (10)$$

где $\gamma_H(R)$ относится к гибридам, а $\gamma_{PS}(R)$ – к ПС-звездам.

Разностный спектр $\Delta\gamma(R)$ для гибридов 3 (рис. 4а, точки *1*) демонстрирует усиление молекулярных корреляций на масштабах $0 < R \leq 3$ нм (корреляционный максимум при $R \sim 0.86$ нм). Принимаются во внимание прежде всего корреляции между звеньями полярных лучей из ПТБМА (внутри лучей и между ними), а также вклад кросс-корреляций между полярными и неполярными звеньями. Наличие максимума $\Delta\gamma(R)$ при $R \sim 1$ нм явно свидетельствует о сильно выра-

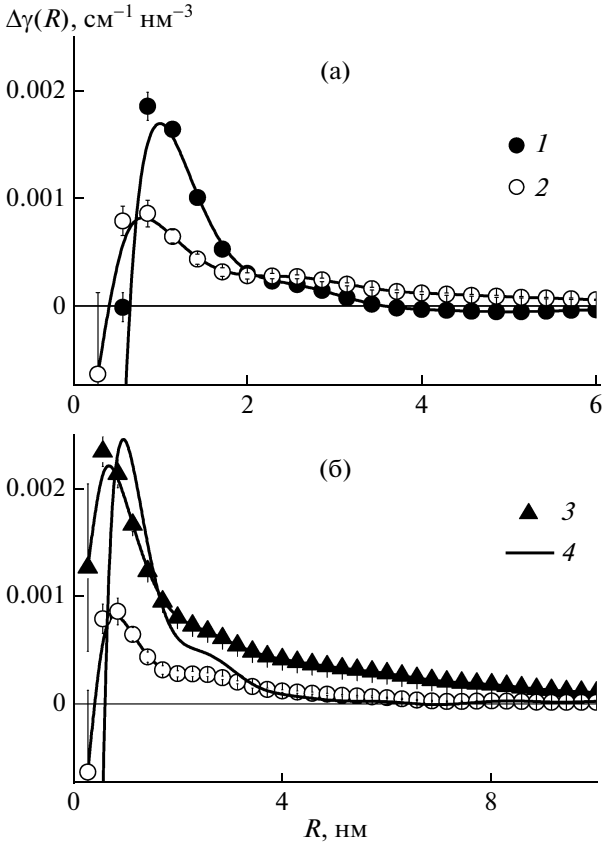


Рис. 4. Зависимость разности корреляционных функций $\Delta\gamma(R)$ (10) от R для образцов 3 (*1*) и 4 (*2*) (а), 4 и 5 (точки *2*, *3*) (б) в сравнении с функциями ПС-звезд. Кривая *4* – суммарная величина $\Delta\gamma(R)$ для образцов 3 и 4.

женных пространственных корреляциях между полярными лучами на малом характерном расстоянии $R \sim 1$ нм – на уровне поперечного диаметра цепи из ПТМБА. Подобный корреляционный эффект должен наблюдаться именно при плотной параллельной упаковке фрагментов цепей. Таким образом, полученный результат свидетельствует в пользу сегрегации полярных лучей и образования областей их перекрывания при контакте звезд в растворе, что и ведет к образованию явно выраженных крупных ассоциатов.

Таблица 3. Параметры аппроксимации импульсных зависимостей сечений рассеяния нейтронов (весовой множитель A и показатель D_f) для линейного ПС (1) и образцов звезд (2–5)

Образец, №	$A \times 10^{-4}$, см$^{-1}$ нм$^{-D_f}$	D_f
1	561 ± 6	1.29 ± 0.02
2	445 ± 5	1.21 ± 0.02
3	746 ± 5	1.86 ± 0.01
4	573 ± 6	1.29 ± 0.02
5	711 ± 6	1.46 ± 0.01

Для гибридов 4, включающих лучи П-2-ВП, явления сегрегации полярных лучей менее выражены, чем для ПТБМА. Амплитуда максимума при $R \sim 1$ нм, отвечающего параллельной упаковке цепных фрагментов П-2-ВП, вдвое ниже (рис. 4а, точки *2*). При наличии лучей П-2-ВП разностные молекулярные корреляции $\Delta\gamma(R)$ убывают на расстояниях $R \sim 2$–6 нм, что несколько меньше диаметра ПС-звезды ($\sim 2R_{Gst} \sim 8$ нм, табл. 2) и показывает тенденцию к сжатию полярных лучей в условиях слабо полярного окружения.

Присоединение диблок-сополимера к фуллереновому центру (образец 5) вызывает увеличение диаметра звезды в 1.5 раза, что видно в разностном спектре $\Delta\gamma(R)$ (рис. 4б, точки *3*). Затухание функции $\Delta\gamma(R)$ наблюдается до расстояния $R \sim 10$ нм, причем лучи П-2-ВП концентрируются вокруг фуллеренового центра, а цепи ПТБМА образуют периферийную область (рис. 4б) и способны взаимодействовать с аналогичными лучами других звезд, что ведет к образованию цепных ассоциатов, как показано на схеме выше. Наблюдающееся смещение максимума к меньшим значениям радиуса ($R \sim 0.57$ нм) свидетельствует о более плотной параллельной упаковке фрагментов полярных лучей при характерном расстоянии между осями цепей, отвечающем положению указанного максимума (рис. 4б, точки *3*). Следует заметить, что эффект усиления корреляций, вызванных наличием двух типов полярных звеньев, в периферийной области отнюдь не аддитивный. Сумма величин $\Delta\gamma(R)$ для гибридов 3 и 4 (рис. 4б, кривая *4*) показывает весьма слабые корреляции при значениях радиуса $R \geq 4$ нм (масштаб радиуса инерции для звезды с ПС-лучами). Однако наблюдаемые величины $\Delta\gamma(R)$ на расстояниях $R \sim 4$–10 нм для гибрида 5 в несколько раз выше указанных суммарных значений $\Delta\gamma(R)$ для гибридов 3 и 4, что подтверждает структурную модель объединения гибридных звезд с полярными лучами блочного строения в цепные ассоциаты за счет взаимодействия концевых блоков из ПТБМА. Возникающие таким образом объекты представляют собой структуры типа инвертированных полимерных мицелл цилиндрической формы, вокруг оси которых концентрируются полярные лучи, а внешняя поверхность мицелл образована ПС-лучами (показано на схеме выше).

Статистическая гибкость лучей звездообразных полимеров на сегментальном масштабе

Размеры звездообразных макромолекул в значительной степени определяются конформационными свойствами лучей. На локальном уровне (в пределах сегмента цепи) представление о них

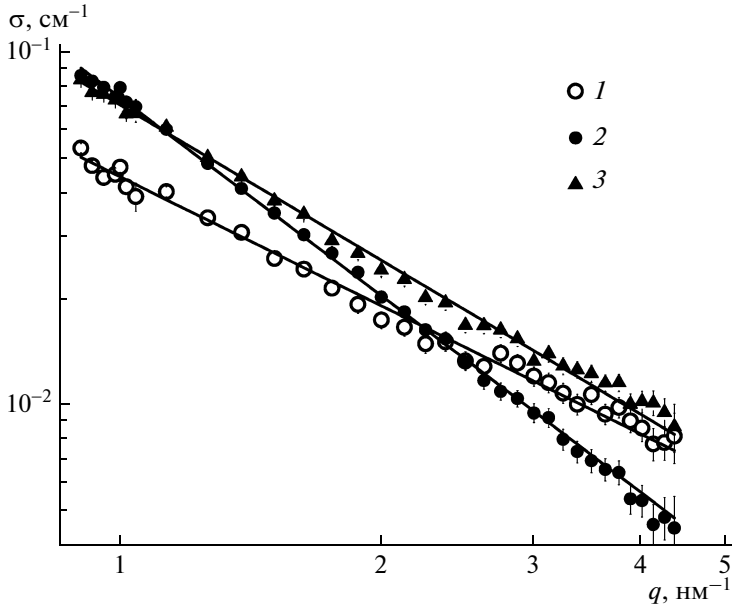


Рис. 5. Поведение сечений рассеяния σ в области высоких значений импульсов q для шестилучевого ПС (*1*), образца 3 (*2*) и образца 5 (*3*). Линии – функции аппроксимации (11).

получено из анализа поведения сечений $\sigma(q)$ при высоких импульсах $0.9 \le q \le 4.4$ нм$^{-1}$. На рис. 5 приведены данные для ПС-звезд и образцов 3 и 5. В указанной области импульсов сечения рассеяния σ подчиняются степенному закону

$$\sigma(q) = A/q^{D_f}, \qquad (11)$$

где параметр A пропорционален концентрации и квадрату фактора контраста полимеров, а показатель D_f описывает локальную геометрию цепей (табл. 3). По физическому смыслу величина D_f является фрактальной размерностью рассеивающих структур на уровне цепных фрагментов массой M_F и характерным размером R_F, которые связаны степенным законом [23]

$$M_F \sim R_F^{D_f}$$

Здесь $D_f = 2$ для гауссовых цепей, $D_{EX} = 5/3$ для цепей с исключенным объемом (показатель Флори) и $D_f = 1$ в случае распрямленных цепей. Найденные параметры лежат между указанными крайними значениями, $1 < D_f < 2$ (табл. 3).

Локально (в пределах сегмента) цепи линейного ПС-предшественника характеризуются показателем $D_f = 1.29$. Они являются сравнительно распрямленными по отношению к цепям в θ-условиях, когда $D_f = 2$, вследствие отсутствия объемных взаимодействий между звеньями. Этот факт свидетельствует о хорошем термодинамическом качестве растворителя (толуол, 20°C) для линейного ПС. Вполне естественно, что в ПС-звездах лучи приобретают более вытянутые конформации из-за стерического отталкивания, что выражается в уменьшении показателя до значения $D_f = 1.21$. Введение полярных лучей в структуру звезды меняет ее свойства противоположным образом. Для гибридной звезды качество растворителя хуже, мерой этого служит возрастание показателя D_f (табл. 3). В меньшей степени данная тенденция проявлена для гибрида 4 $(PS)_6C_{60}(P2VP)_6$, в большей – для гибрида 3 $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$, а для гибрида 5 $(PS)_6C_{60}(P2VP\text{-}b\text{-}PTBMA)_6$ величина D_f имеет промежуточное значение (табл. 3).

Рассмотренная вариация конформационных свойств лучей коррелирует с изменениями радиуса инерции макромолекул (табл. 2). Низкий показатель $D_f \sim 1.2$ для ПС-звезд соотносится с их радиусом инерции ($R_G = 4.05$ нм), который превосходит размер гибридных звезд 3 ($R_G = 2.71$ нм). Для последних наблюдается относительно высокое значение $D_f \sim 1.9$, показывающее усиление степени свернутости лучей, что в целом ведет к сжатию звезд 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ особенностей поведения гетеролучевых звездообразных полимеров, включающих полярные и неполярные лучи, в растворителе низкой полярности позволил раскрыть физическую природу явлений внутренней сегрегации компонентов, вызывающих радикальные изменения в характере взаимодействия звезд и приводящих к их сборке в надмолекулярные кластерные структуры. Полученные результаты демонстрируют возможности нейтронных методов для изучения

многоуровневой структуры ансамблей звездообразных полимеров в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lupitskyy R., Roiter Y., Tsitsilianis C., Minko S.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 19. P. 8591.
2. *Heise A., Hedric J.L., Frank C.W., Miller R.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 37. P. 8647.
3. *Voulgaris D., Tsitsilianis C., Esselink F.J., Hadziioannou G.* // Polymer. 1998. V. 39. № 25. P. 6429.
4. *Voulgaris D., Tsitsilianis C., Grayer V., Esselink F.J., Hadziiooannou G.* // Polymer. 1999. № 21. V. 40. P. 5879.
5. *Tsitsilianis C., Voulgaris D., Stepanek M., Prodhajecka K., Prochazka K., Tuzar Z., Brown W.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 17. P. 6868.
6. *Stepanec M., Podhajecka K., Prochazka K.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 12. P. 4185.
7. *Hou S., Chaikof E.L., Taton D., Gnanou Y.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 11. P. 3874.
8. *Xu H., Erhardt R., Abetz V., Mueller A.H.E., Goedel W.A.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 7. P. 6787.
9. *Mavroudis A., Avgeropoulas A., Hajichristisis N., Thomas E.L., Lohse D.J.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 10. P. 1976.
10. *Yamauchi K., Akasaka S., Hasegawa H., Iatrou H., Hajichristidis N.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 19. P. 8022.
11. *Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Амшаров К.Ю., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
12. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Adler H.-J.P.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1595.
13. *Виноградова Л.В., Кевер Е.Е., Филиппов А.П.* // Высокомолек. соед. В. 2009. Т. 51. № 5. С. 883.
14. *Лебедев В.Т., Виноградова Л.В., Török Gy.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 10. С. 1833.
15. *Ederle Y., Mathis C.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
16. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Kuckling D., Adler H.-J.P.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 4. С. 655.
17. *Лавренко П.Н., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
18. *Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Ратникова О.В., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1463.
19. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
20. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
21. *Svergun D.I.* // J. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
22. *Rawiso M.* // J. Phys. 1999. V. 9. P. 174.
23. *Новиков В.У., Козлов Г.В.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 4. С. 378.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 27–31

УДК 541(64+13):543.42

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLY(*O*-TOLIDINE): ELECTROCHEMICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION[1]

© 2011 г. M. Guergouri and L. Bencharif

Laboratoire de Chimie Des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Science, Université Mentouri-Constantine-25000, Algérie

e-mail: cmaya79@yahoo.fr

Received December 13, 2009;
Revised Manuscript Received February 18, 2010

Abstract—Polymerization of (*O*-tolidine), as ring substituted derivative of benzidine was achieved electrochemically in organic solution containing Bu_4NBF_4 (0.2 M) in dichloromethane as supporting electrolyte. The film was obtained by electropolymerization in solution containing monomer in various ratio ((5×10^{-4})–(5×10^{-2}) M). This polymer was characterized by cycling voltammetry, impedance measurement, UV-visible and FT-IR spectroscopy.

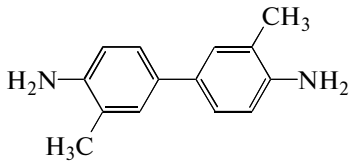
INTRODUCTION

In the last twenty years, a great scientific attention has been paid to electroconductive polymers such as poly(acetylene)s, poly(thiophene)s, poly(pyrrole)s, poly(aniline)s, etc. Polyaniline (PANI) is one of the most intensively investigated conductive organic polymers because of its interesting properties, e.g., high levels of doping [1], catalytic activities [2], electrochromic nature [3], electrochemical redox behaviour [4] and due to its possible use in technological commercial applications [5] such as rechargeable batteries, catalysis, corrosion protection, antistatic materials, textile industry.

PANI can be easily prepared by several techniques including chemically oxidative polymerization [6, 7] electrochemically oxidative polymerization [8, 9], plasma polymerization [10] and photoinduced electron-transfer photooxidative polymerization [11]. The proprieties and applications of PANI were reviewed in detail by Genies and al. [12].

The success of PANI has attached many investigators to study the synthesis and properties of the polymers from aromatic diamines. Theses monomers are very susceptible to oxidative polymerization via oxidation of one or both amino groups to give linear polymer [13]. Thus, Arsov and co-workers [14] have shown that poly(2-methyl aniline) can be synthesized electrochemically in various concentrations of acidic medium. In the same way, electroactive polybenzidine can be prepared by electrochemical oxidation of benzidine in aqueous solution [15] and by thermal method [16].

The electrochemical oxidation of polynuclear amine in non-aqueous medium has been much less studied. In this article, we report the electrochemical synthesis of poly(*O*-tolidine) and its characterization using in particular cyclic voltammetry, UV-visible and infrared spectroscopy.



3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (*O*-tolidine)

EXPERIMENTAL METHODS

Electrochemical measurements

Prior to the electrochemical polymerization, *O*-tolidine was purified by recrystallization in ethanol. Tetrabutylammonium tetrafluoroborate was recrystallized in a mixture of water/methanol and dried at 100°C for 24 h; aluminium oxide was dried at 300°C under vacuum for at least 24 h prior to use. Dichloromethane was dried by refluxing over calcium chloride prior to use.

Table 1. Redox potentials and current densities of *O*-tolidine

Concentration of monomer, M	Redox potential, mV		Current density, μA/cm^2	
	1st peak	2nd peak	1st peak	2nd peak
5×10^{-2}	203	786	90.23	131.30
10^{-2}	113	666	22.04	40.65
5×10^{-3}	98	650	15.51	27.61
10^{-3}	124	628	6.12	10.8
5×10^{-4}	135	618	4.49	8.73

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

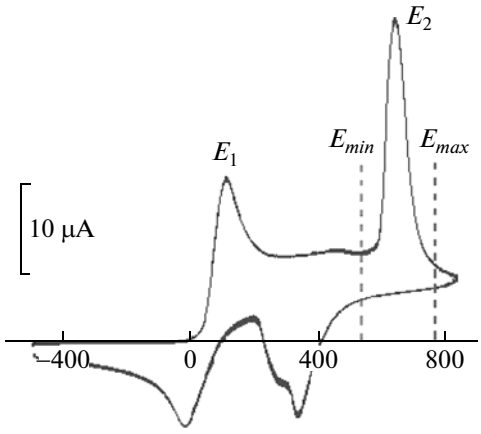


Fig. 1. Cyclic voltammogram in dry CH_2Cl_2 + 0.2 M Bu_4NBF_4 (containing Al_2O_3) of *O*-tolidine 5×10^{-3} M, scanning between –0.5 and 0.8 V. Scan rate: 100 mV s^{-1}. $E_{min} - E_{max}$: potential plage of electropolymerization.

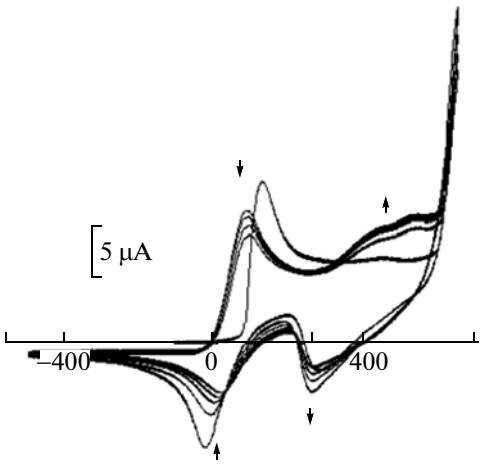


Fig. 2. Cyclic voltammogram in dry CH_2Cl_2 + 0.2 M Bu_4NBF_4 (containing Al_2O_3) of *O*-tolidine 5×10^{-3} M, scanning between –0.5 and 0.65 V. Scan rate: 100 mV s^{-1}. Five cycles.

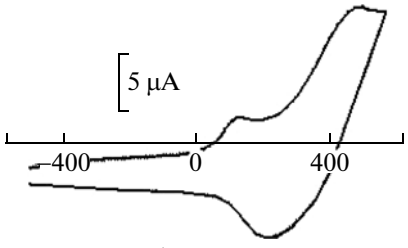


Fig. 3. Cyclic voltammogram in dry CH_2Cl_2 + 0.2 M Bu_4NBF_4 (containing Al_2O_3) of a film prepared previously at 0.65 V in dry CH_2Cl_2 + 0.2 M Bu_4NBF_4 with 5×10^{-3} M of *O*-tolidine. Scan rate: 100 mV s^{-1}.

Electrochemical experiments were performed using a Pt disk electrode (diameter 1mm), a Pt wire in a 0.1 M $AgNO_3/CH_3CN$ as reference electrode. Activated Al_2O_3 was added into the electrolytic solution to remove excess moisture. The electrochemical cell used was of the three-electrode type with separate compartments for the reference electrode and the counter-electrode. It was connected to a PGZ301 Potentiostat, interfaced to a PC.

All data were collected and analyzed using Voltamaster software. All solutions were deaerated by bubbling argon gas for a few minutes prior to electrochemical measurements.

Spectroscopic measurements

IR spectra were recorded ex-situ using spectrophotometer FTIR-8201PC SHIMADZU by diffuse reflectance through the polymer mixed with KBr. The optical absorption study of the product was carried out using UV-Visible spectrophotometer (Heλiosα). The UV-Visible spectra were obtained ex-situ in DMF. All the spectra were recorded in the wavelength range 200–600 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

Anodic oxidation of O-tolidine

Anodic oxidation of *O*-tolidine was carried by cyclic voltammetry. The potential of the working electrode is scanned between –0.5 and 0.8 V at 100 mV/s in solution containing *O*-tolidine at different ratio of concentration ((5×10^{-4})–(5×10^{-2}) M) in CH_2Cl_2/Bu_4NBF_4 (0.2 M).The redox potentials and current densities of the two observed peaks are summarized in Table 1.

The lower potential corresponding to the first anodic peak is observed with 5×10^{-3} M of *O*-tolidine. There is no regular relationship between the oxidation potential value and measuring conditions [13], this indicating that the first oxidation potential is an easily variable and instable parameter; on the contrary, the current intensities increase normally with the concentration of monomer. The best and defined overall voltammogram is obtained with 5×10^{-3} M of *O*-tolidine (Fig. 1).

Electrodeposition was performed by cycle potential sweeping in the potential range between –0.5 and 0.65 V, versus Ag/Ag^+ 0.1 M in CH_3CN at a scan rate of 100 mV s^{-1} (Fig. 2) in non-aqueous solution using Bu_4NBF_4 (0.2 M) in dichloromethane as supporting electrolyte.

The oxidation occurs in two steps: a first wave E1 at 0.098 V followed by a second one E2 at 0.65 V. The first wave E1 shifts at less anodic potentials after the first scan and is associated at the formation of radical-cation ($M^{\cdot+}$) which, after a rapid coupling with another

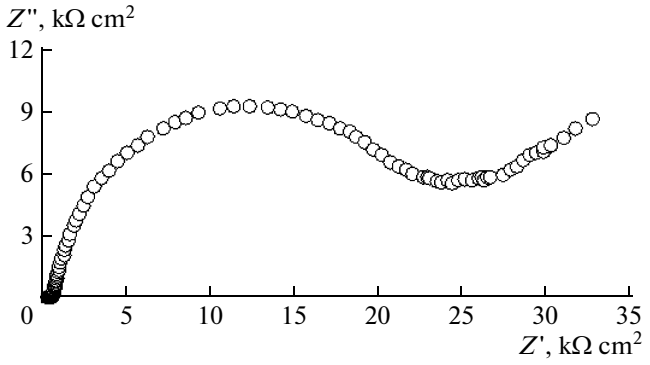


Fig. 4. Nyquist plot for Pt/poly(*O*-tolidine) at 0.55 V (vs. Ag/Ag^+ 0.1 M in CH_3CN) in a 0.2 mol/l of Bu_4NBF_4/ CH_2Cl_2.

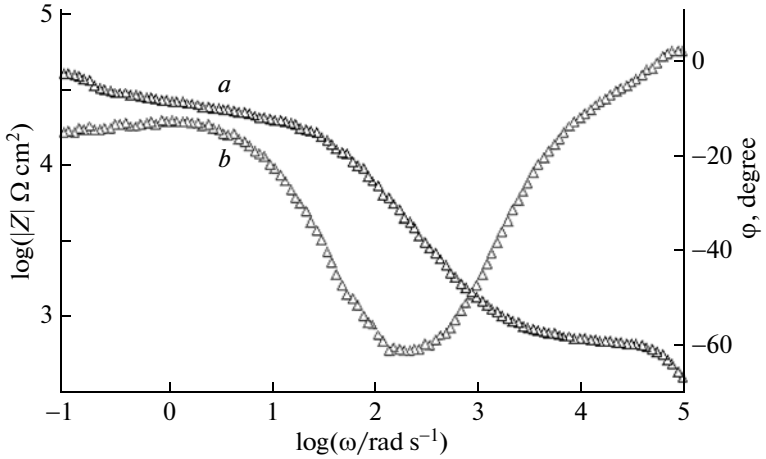


Fig. 5. (a) log*Z*–logω plot, (b) phase angle–logω plot for Pt/poly(*O*-tolidine) at 0.55 V (vs. Ag/Ag^+ 0.1 M in CH_3CN) in a 0.2 mol/l of Bu_4NBF_4/ CH_2Cl_2.

radical-cation and deprotonation gives the dimer (D). The dependence of the first peak potentials on the logarithm of the scan rate at moderate to relatively high scan rates indicates that the disappearance of the electrogenerated species corresponds to the coupling of two cation radicals [17]. The second wave E2 would correspond to the oxidation of the dimmer.

$$M \xrightarrow{-e^-} M^{\bullet +}$$

$$2M^{\bullet +} \xrightarrow{-2H^+} D$$

$$D \xrightarrow{-e^-} D^{\bullet +}$$

$$2D^{\bullet +} \longrightarrow \text{polymer}$$

Scanning potentials between –0.5 V and 0.65 V shows a regular decrease in response of the first wave and a growth of a new redox system between 0.2 V and 0.6 V. Otherwise when scanning is performed up to 0.8 V, a dark thick deposit film is observed and the return voltammetric response is poor. In the next scans, the waves have strongly decreased and this is explained by the formatting of non-conductive film in this potential range.

Polymerization occurs also during fixed potential oxidations (E = 0.65 V). The resulting blue-black coated platinum electrode is thoroughly rinsed with water and cycled between –0.5 et 0.53 V in electroactive solution free of monomer until a steady cyclic voltammogram is obtained. The film has a redox potential of +0.48 V as showing in Fig. 3.

Electrochemical impedance spectroscopy

This technique can be used to check whether electrode surface is modified or not. All data were obtained for poly(*O*-tolidine)-coated platinum electrode at fre-

Table 2. Ohmic resistance, charge transfer resistance and capacity data for Pt/poly(*O*-tolidine) obtained from electrochemical impedance spectroscopy measurements at 0.55 V (vs. Ag/Ag^+ 0.1 M in CH_3CN) in a 0.2 mol/L of Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 with 5×10^{-3} M of *O*-tolidine

Double-layer capacity C_{dl}	Charge transfer resistance R_{ct}	Ohmic resistance of the cell R_e
3.25 mF/cm^2	22.86 kΩ cm^2	743.2 Ω cm^2

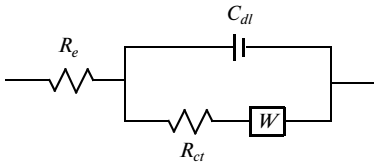


Fig. 6. Equivalent circuit with mixed kinetic and charge transfer control.

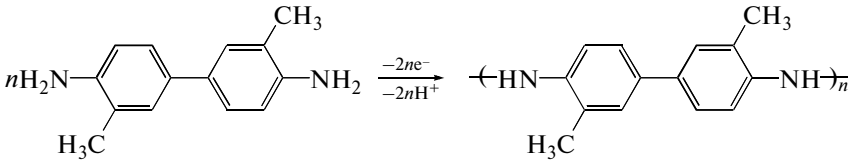


Fig. 7. Formation of poly(*O*-tolidine).

quency varying from 0.1 Hz to 100 kHz in CH_2Cl_2 solution containing 0.2 M Bu_4NBF_4, at potential corresponding to the range of p-doping processes (example: $E = 0.55$ V). For a modified electrode, the Nyquist plot (imaginary impedance Z'' vs. real impedance Z') shows three characteristic parts of the spectra: semicircle with Z' axis intercept in the higher frequency range (R_e) due to charge transfer, a short transition region that looks like the Warburg one due to diffusion impedance at the electrode-electrolyte interface and a straight line at low frequencies [18, 19].

The values of the ohmic resistance (R_e) and the charge transfer resistance (R_{ct}) are obtained by the intercept of the curve with the real axis at the higher-frequency and lower-frequency area respectively Fig. 4.

Table 3. FTIR spectroscopy data of *O*-tolidine and poly(*O*-tolidine)

Assignments for IR absorption bands cm^{-1}		Vibrations
O-tolidine	poly(*O*-tolidine)	
734–883	663–820	C–H out-of-plane deformation
–	919–1105	BF_4^- doping species
1379	1371–1397	CH_3 group symmetric deformation
1452–1491	1521	C=C stretching
–	1568	NH–NH deformation
1624	1624	N–H
2933	2871–2960	Aromatic C–H stretching
3014–3747	3246–3851	Alkyl C–H stretching
3337–3468	–	N–H stretching
–	3377	Single N–H stretching

Capacity value (C_{dl}) is calculated from the relation [20]:

$$C_{dl} = 1/(2\pi f Z')$$

Both plots (log|*Z*| and phase angle φ vs. logω) of poly(*O*-tolidine) films are shown in Fig. 5.

The equivalent circuit (Fig. 6) corresponds to an electrode with a double-layer capacity C_{dl} and simultaneous electrode reaction with charge transfer resistance R_{ct}.

The circuit models a cell where polarization is due to a combination of kinetic and diffusion processes. A measured data are summarized in Table 2.

Infra-red spectroscopy

The FT-IR spectroscopy of *O*-tolidine and poly(*O*-tolidine) is performed in a KBr mixed powder. The IR band positions of the poly(*O*-tolidine) are shown in Table 3.

The most of monomer bands have been conserved in the polymer spectrum. However, a band at 3336.6–3467.8 cm^{-1} on the monomer spectrum ascribed to the NH_2 elongation nearly disappears and is replaced by a band at 3377 cm^{-1} attributed to the N–H stretching of the polymer structure. This fact suggests that the NH_2 groups take part in the electropolymerization (Fig. 7). Furthermore, on the p-doped poly(*O*-tolidine), the band at 1031cm^{-1} is associated to the BF_4^- doping species vibration.

UV-visible spectroscopy

Figure 8 shows UV-visible spectra of *O*-tolidine and p-doped poly(*O*-tolidine) recorded in DMF at room temperature. The monomer spectrum indicates one band centred at about 300 nm assignable to the π–π* transition biphenyl moiety in the structure. Poly(*O*-tolidine) spectrum is dominated by two broad ab-

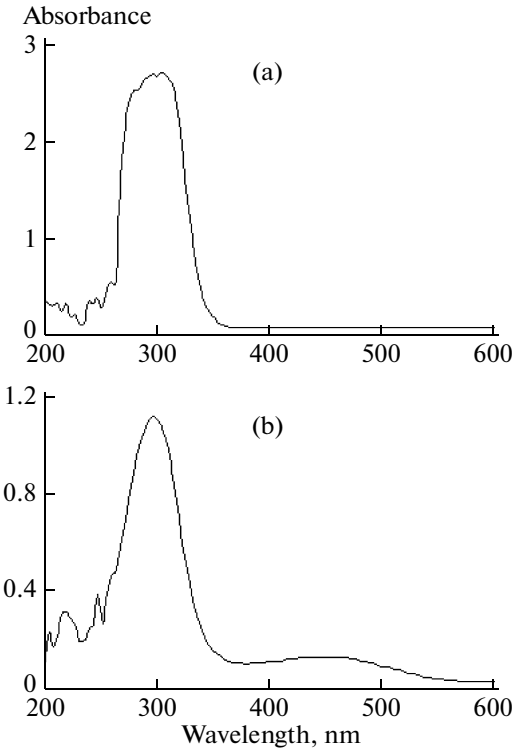


Fig. 8. UV-visible of: (a) 10^{-4} M of *O*-tolidine, (b) p-doped poly(*O*-tolidine).

sorption bands, at 300 nm (band 1) and 460 nm (band 2).

According to the general practice of band assignment, peak 1 is attributed to the $\pi-\pi^*$ transition of the biphenyl moieties in the poly(*O*-tolidine) structure or simply to the band gap of the polymer [21]. Band 2 is associated to the p-doped state of the polymer.

CONCLUSIONS

Electropolymerization of the *O*-tolidine was performed successfully in organic media containing a dry CH_2Cl_2 and 0.2 M Bu_4NBF_4. The cyclic voltammetry confirms clearly the formation of an electroactive poly(*O*-tolidine) with a positive doping and a reaction mechanism starting by coupling of two cation-radicals to form a dimmer. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a powerful tool providing a lot of information about the electrochemical characteristics of the subject being examined like double layer capacity, charge transfer resistance and solution resistance.

REFERENCES

1. A. F. Diaz and J. A. Logan, J. Electroanal. Chem. **111**, 111 (1980).
2. N. Oyama and Y. Ohnuki, Chem. Lett., 1759 (1983).
3. T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, J. Electroanal. Chem. **161**, 419 (1984).
4. E. A. Kitani and J. Izumi, Bull. Chem. Soc. Japan **57**, 248 (1987).
5. K. Okabayashi, F. Goto, K. Abe, and T. Yoshida, Synth. Met. **18**, 365 (1987).
6. B. C. Sherman, W. B. Euler, and F. R. Ren, J. Chem. Educ. **71 (4)**, A94 (1994).
7. J. Yang, C. Zhao, D. Cui, J. Hou, M. Wan, and M. Xu, J. Appl. Polym. Sci. **56**, 831 (1995).
8. B. Sari and M. Talu, Synth. Met. **94**, 221 (1998).
9. Y. Huang, S. Xtao, and H. Tian, J. Funct. Polym. **11(3)**, 44 (1998).
10. G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo-Ortega, and R. Olayo, Synth. Met. **88**, 213 (1997).
11. S. Uemura, K. Teshima, S. Tokuda, N. Kobayashi, and R. Hirohashi, Synth. Met. **101**, 701 (1999).
12. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and S. C. Tsintavis, Synth. Metal. **36**, 139 (1990).
13. X. G. Li, M. R. Huang, and W. Duan, Chem. Rev. **102**, 2925 (2002).
14. A. Buzarovska, I. Arsova, and Lj. Arsov, J. Serb. Chem. Soc. **66(1)**, 27 (2001).
15. F. D'Eramo, A. H. Arévalo, J. J. Silber, and L. Sereno, J. Braz. Chem. Soc. **5(3)**, 2213 (1998).
16. M. Naveen Kumar, M. Nagabhooshanam, M.Anand Rao, and M. Bhagvanth Rao, Cryst. Res. Technol. **36(3)**, 309 (2001).
17. C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, and J. M. Savéant; J. Phys. Commun. **95**, 10158 (1991).
18. M. S. Ureta-Zanartu, A. Alarcon, C. Berrios, G. I. Cardenas-Jiron, J. Zagal, and C. Gutierrez, J. Electroanal. Chem. **580**, 94 (2005).
19. R. K. Shervedani and S.A. Mozaffari, Surf. Coat. Technol. **198**, 123 (2005).
20. J. G. Killian, B. M. Coffey, F. Gao, T. O. Poehler, and P. C. Searson, J. Electrochem. Soc. **143**, 936 (1996).
21. J. Y. Lee and C. Q. Cui, J. Electroanal. Chem. **403**,109 (1996).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 32–38

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

УДК 541.64:539(199+3)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЭПОКСИАМИННЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2011 г. Ю. Н. Смирнов, Т. А. Главина, А. И. Ефремова

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН

142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 03.06.2010 г.
Принята в печать 31.08.2010 г.

Проанализированы результаты исследований молекулярной подвижности в эпоксиаминных сетчатых полимерах на сегментальном (α-процесс) и локальном (β-процесс) уровнях. Рассмотрено влияние на эти процессы внутрицепной жесткости, измеряемой с помощью добавок флексибилизаторов и межцепной жесткости, зависящей от степени межмолекулярного взаимодействия, регулируемой введением пластификаторов. Оба типа молекулярной подвижности в сетчатом полимере носят кооперативный характер, определяющий энергию диссипации соответствующего процесса релаксации. Изучен характер связи указанных процессов с упругими, прочностными и релаксационными свойствами эпоксиаминных сетчатых полимеров. Показано антибатное влияние молекулярной подвижности на релаксационные и диссипативные свойства сетчатых полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Современное машиностроение предъявляет к новым полимерным композиционным материалам (**ПКМ**) повышенные требования в отношении вибро- и трещиностойкости, ударопрочности и вязкости разрушения [1, 2]. Перечисленные свойства ПКМ связаны со способностью полимерной матрицы в ПКМ диссипировать энергию механической нагрузки [3–9]. Поэтому одной из основных задач при разработке новых ПКМ является целенаправленное модифицирование исходных связующих для достижения необходимых параметров упругих, прочностных и, особенно, релаксационных свойств [7–9].

Одновременно ПКМ должны обладать высокой теплостойкостью, что требует достижения достаточно больших значений температуры стеклования T_c полимерной матрицы [5]. Известно [10], что T_c как линейных, так и сетчатых полимеров [11] связана с молекулярной подвижностью крупномасштабного, сегментального типа (α-релаксационный процесс) и обусловлена действием двух факторов. Во-первых, внутрицепной жесткостью, определяющей степень внутрицепной кооперативности движения фрагментов полимерных цепей. Во-вторых, интенсивностью межмолекулярного взаимодействия с участием кулоновских, ван-дер-ваальсовых и водородных связей, определяющей степень межцепной кооперативности движения фрагментов полимерных цепей. При этом чем больше степень кооперативности сегментального движения, тем больше эффективный размер его кинетической единицы, выше значения T_c и тем сильнее затруднена молекулярная подвижность в полимерной матрице [12]. В сетчатых полимерах внутрицепная жесткость зависит не только от химического (или молекулярного) уровня их структуры, существенно определяющего интенсивность колебательных мод движения. Важную роль играет также топологический уровень структуры, связанный с густотой сшивки, функциональностью узлов и длиной межузельного расстояния, определяющий интенсивность вращательных и поступательных мод молекулярного движения. Эти характеристики топологического уровня сетчатой структуры существенно влияют как на величину T_c, так и на прочностные характеристики сетчатых полимеров [11].

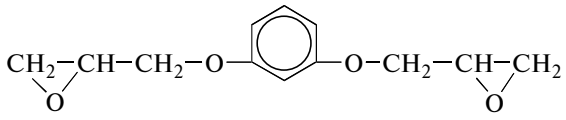
В настоящей работе была предпринята попытка дальнейшего исследования характера связи молекулярной подвижности с прочностными, упругими и релаксационными свойствами эпоксисетчатых полимеров путем системного воздействия на внутрицепную и межцепную жесткость эпоксиаминных сетчатых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали эпоксиаминную композицию на основе индивидуальных, тщательно

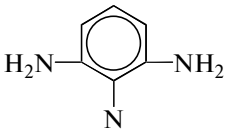
E-mail: usmirnov@icp.ac.ru (Смирнов Юрий Николаевич).

очищенных компонентов: диглицидилового эфира резорцина



ДГЭР

и 2,6-диаминопиридина

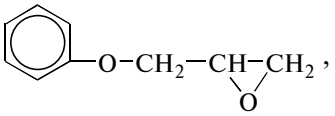


ДАП

Молекулярную подвижность регулировали с помощью двух факторов. На внутрицепную жесткость сетчатой полимерной матрицы влияли, варьируя содержание добавок моно- и бифункциональных флексибилизаторов, которые встраиваются в сетчатую структуру, тем самым воздействуя на ее топологические параметры [11, 13]. На межцепную жесткость или межмолекулярное взаимодействие влияли, изменяя содержание пластификатора, понижающего величину этого взаимодействия.

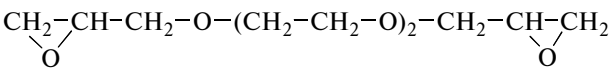
В качестве флексибилизаторов, уменьшающих внутрицепную жесткость эпоксиаминного сетчатого полимера, использовали:

монофункциональный фенилглицидиловый эфир



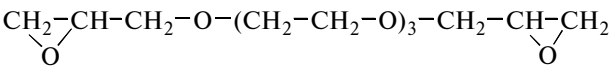
ФГЭ

бифункциональные диглицидиловый эфир диэтиленгликоля



ДЭГ-1

и диглицидиловый эфир триэтиленгликоля



ТЭГ-1

Пластификатором служил диэтиланилин (**ДЭА**).

Все указанные жидкие компоненты очищали вакуумной перегонкой над гидридом кальция, а кристаллический 2,6-диаминопиридин – двойной перекристаллизацией из метанола.

Отверждение модифицированных эпоксидных композиций, содержащих флексибилизатор и пластификатор, проводили по ступенчатому режиму, выбранному на основании калориметрических исследований: 70°C – 16 ч, 120°C – 5 ч, 140°C – 6 ч; при этом степень превращения функциональных групп составляла ~96%.

Плотность образцов эпоксидного связующего находили методом гидростатического взвешивания. Температуру стеклования T_c или α-перехода определяли дилатометрическим способом на термоанализаторе УИП-70 [14]. Коэффициент K_1, характеризующий долю флуктационного свободного объема при T_c, рассчитывали согласно уравнению Симха–Бойера [15]

$$K_1 = (\alpha_1 - \alpha_1)T_c, \quad (1)$$

где α_1 – коэффициент термического расширения в стеклообразном состоянии, α_2 – в высокоэластическом. За изменением молекулярной подвижности сегментального типа следили также методом импульсной ЯМР-спектроскопии [16].

Молекулярную подвижность локального типа (β-переход) оценивали с помощью торсионного маятника [17]. Прочностные испытания на растяжение проводили на образцах в виде гантелей на разрывной машине марки 1231У-10. Поверхностную энергию разрушения γ, отождествляемую с вязкостью разрушения [3], определяли путем расщепления трапецеидальных образцов с продольным пазом по методике, описанной в работах [18–20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для упрощенной оценки влияния различных факторов на прочностные характеристики сетчатых полимеров использовали известную формулу Гриффитса [18]

$$\sigma_{\text{hp}} = \sqrt{\frac{2E_p\gamma}{\pi l_{\text{кр}}}} \quad (2)$$

В этой формуле упругость характеризуется величиной модуля упругости E_p, диссипативный параметр представляется поверхностной энергией разрушения γ (отождествляемой с вязкостью разрушения [3]), размер критического дефекта $l_{\text{кр}}$ – структурный параметр материала. Таким образом, при создании высокопрочных связующих следует максимизировать значения параметров упругости E_p и вязкости разрушения γ, а также минимизировать размеры структурных дефектов как концентраторов напряжений.

Варьирование с помощью флексибилизаторов прочностных и α-релаксационных свойств эпоксиаминных сетчатых полимеров

Зависимости ряда физико-механических и физико-химических показателей материала от содержания ФГЭ приведены на рис. 1. Как видно, в области малых (до 10 мол. %) добавок значения физико-химических показателей T_c, K_1 и d^{20} быстро понижаются, значения разрывной проч-

ности σ_p практически не меняются, значения разрывной деформации ε_p проходят через небольшой максимум, а значения γ – через отчетливо выраженный максимум (рис. 1а, 1в, 1г). Результаты релаксационных исследований композиции с малым содержанием добавки методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии [21, 22] свидетельствуют о том, что в данной области добавок ФГЭ молекулярная подвижность сетчатого полимера заметно повышается (снижаются времена α-релаксации). Наблюдаются признаки роста релаксационной неоднородности. Спад поперечной намагниченности начинает описываться двумя временами спин-спиновой релаксации. Это указывает на то, что появляется вторая, более подвижная, кинетическая фаза протонов, принадлежащих топологически дефектной сетке.

Эффект возникновения начальных плато (или слабо выраженных максимумов) на зависимостях прочностных и деформационных свойств в области малых добавок флексибилизатора может быть обусловлен следующими обстоятельствами. Повышение сегментальной подвижности в присутствии флексибилизатора должно способствовать процессу релаксации остаточных внутренних напряжений. В пользу этого предположения свидетельствует снижение интенсивности свечения образцов в поляризованном свете. Очевидно, что ускорение α-релаксационного процесса должно способствовать упрочнению густосетчатого полимера. В то же время при введении флексибилизатора в эпоксиаминное связующее должны уменьшаться эффективный размер кинетической единицы сегментального движения и соответственно величина диссипируемой в ходе α-процесса энергии. Следовательно, уменьшение диссипативных свойств сетчатого связующего должно, наоборот, уменьшать прочностные характеристики. В результате наложения указанных тенденций наблюдается компенсационный эффект в виде начальных плато (или слабо выраженных максимумов) на зависимостях σ_p и ε_p от содержания флексибилизатора.

Отчетливый максимум значений γ в области небольших добавок флексибилизатора (рис. 1г), по-видимому, свидетельствует о более высокой структурной и релаксационной чувствительности процессов разрушения и деформирования, локализованных в устье раскрывающейся трещины, по сравнению с процессами деформирования и разрушения на макроуровне. Очевидно, что его появление также вызвано конкуренцией релаксационного и диссипативного факторов в области небольших добавок флексибилизатора.

Таким образом, для повышения прочностных характеристик эпоксидной матрицы необходима оптимальная топологическая структурная микронеоднородность, при которой дефектные участки

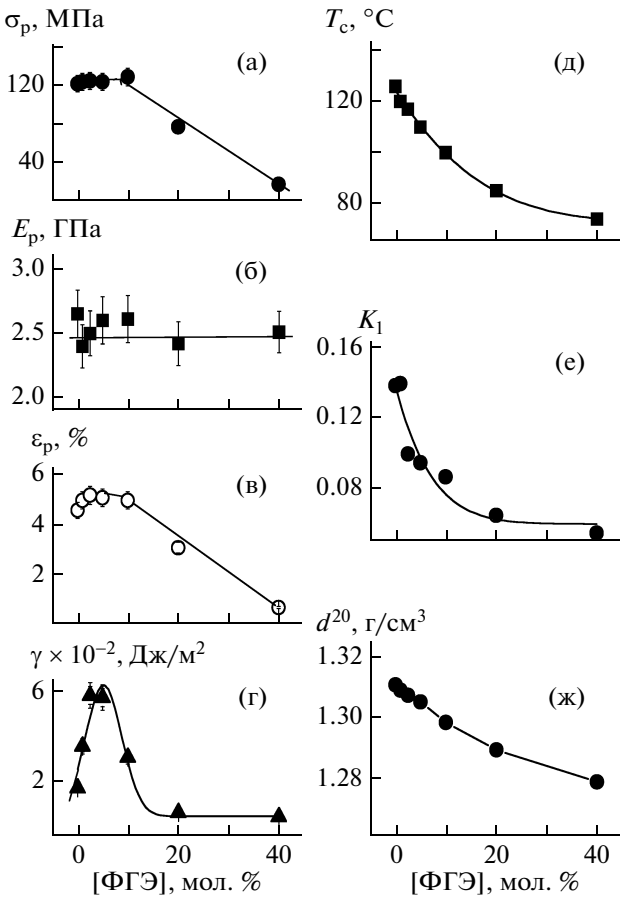


Рис. 1. Зависимость предела прочности σ_p (а), модуля упругости E_p (б), деформации при разрыве ε_p (в), поверхностной энергии разрушения γ (г), температуры стеклования T_c (д), коэффициента K_1 (е) и плотности d^{20} (ж) образцов от содержания ФГЭ.

сетчатой матрицы в виде хвостов, петель, циклов или удлиненных межузельных цепей могут выступать в качестве локальных релаксаторов остаточных внутренних напряжений. При этом положительное влияние на прочностные свойства эпоксиаминной матрицы релаксационного фактора в области небольших добавок флексибилизатора может быть скомпенсировано негативным влиянием диссипативного фактора.

Согласно формуле (2), предполагается, что дальнейшее существенное падение прочности сетчатого полимера с ростом содержания флексибилизатора в основном связано с уменьшением вклада диссипативного параметра γ. Об этом свидетельствует наблюдаемое существенное снижение значений T_c (рис. 1д) и коэффициента K_1 в уравнении (1) (рис. 1е), характеризующего долю флуктационного свободного объема при температуре стеклования. Это обусловлено снижением числа узлов, уменьшением их функциональности и ростом межузельного расстояния сетчатого по-

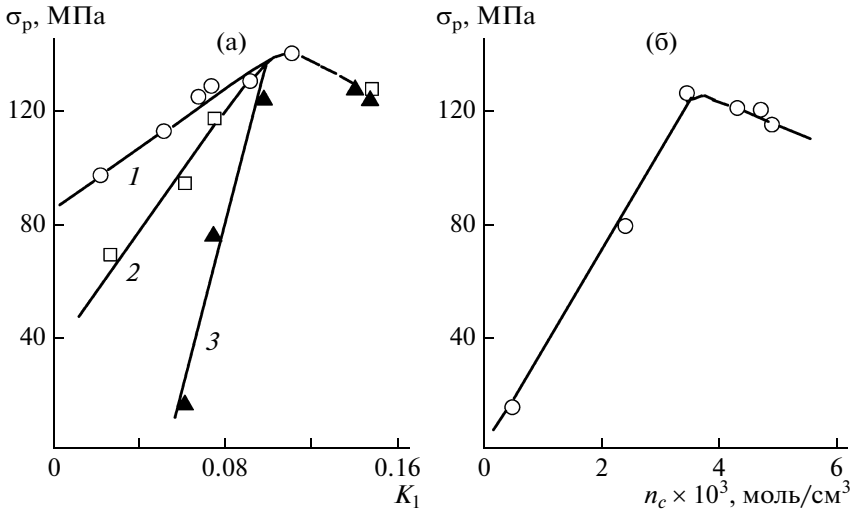


Рис. 2. Зависимость предела прочности $\sigma_р$ от коэффициента K_1 (а) и от плотности сшивок $n_с$ (б) для композиций ДГЭР–ДАП с варьируемым содержанием флексибилизаторов ДЭГ-1 (*1*), ТЭГ-1 (*2*), ФГЭ (*3*) (а) и ФГЭ (б).

лимера. С повышением содержания флексибилизирующих добавок ДЭГ-1 и ТЭГ-1, как и в случае ФГЭ, значения коэффициента K_1 также существенно понижаются. При этом наблюдается линейная корреляция K_1 со значениями разрывной прочности (рис. 2а). Аналогичным образом ведет себя зависимость прочности от густоты сшивки (рис. 2б).

Ранее высказывалось предположение, что уменьшение значений K_1 для термореактивных или термопластичных материалов вызвано понижением молекулярной подвижности вследствие уменьшения свободного объема полимерной матрицы за счет ее более плотной упаковки [23]. Однако уменьшение времен релаксации, определенных методом импульсного ЯМР [16, 22], свидетельствует о том, что при введении флексибилизатора, наоборот, происходит увеличение сегментальной подвижности. Но при этом уменьшаются эффективные размеры релаксационных кинетических единиц α-процесса, что и должно приводить к уменьшению требуемого свободного флуктационного объема.

Таким образом, прочностные свойства сетчатых полимеров существенно зависят от их диссипативных свойств, обусловленных увеличением внутрицепной жесткости сетчатой полимерной матрицы, эффективного размера движущихся сегментов и соответственно энергии, рассеиваемой ими в ходе α-процесса. Диссипативные свойства эпоксисетчатой матрицы возрастают при торможении молекулярной подвижности сегментального типа, а не наоборот, при ее ускорении, как считалось ранее [11].

На рис. 1 видно, что прочность при варьировании густоты сшивки уменьшается почти на порядок, а значения модуля упругости практически не меняются, хотя плотность образцов с ростом содержания ФГЭ заметно уменьшается (рис. 1ж). Согласно работам [24, 25], можно предположить, что в данном случае имеет место компенсационный эффект двух структурирующих факторов: образование сетки химических связей и сетки физических связей. В исследуемом случае уменьшение числа химических сшивок может одновременно приводить к снижению стерических затруднений для более полной реализации сетки физических связей и к повышению плотности энергии когезии в стеклообразном состоянии сетчатого полимера. На основании этих результатов можно заключить, что для роста упругих и соответственно прочностных свойств густосетчатых эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии не всегда требуется достижение максимального числа химических сшивок, а значит, и полной степени отверждения эпоксидного связующего. Более важное значение имеет плотность энергии когезии.

Влияние добавок пластификаторов на физико-механические, физико-химические и α-релаксационные свойства эпоксиаминного связующего

Как следует из рис. 3, в области небольших добавок ДЭА (до 2.5 мас. %), несмотря на существенное снижение значений $T_с$ и K_1, (рис. 3д, 3е) прочностные показатели: $\sigma_р$, $\varepsilon_р$ и $E_р$ заметно не меняются. Иными словами, малые добавки пластификатора, понижая межцепное взаимодействие, повышают молекулярную подвижность сегментального типа и, следовательно, повышают релаксационные свойства полимерной матрицы. Это способствует снижению уровня остаточ-

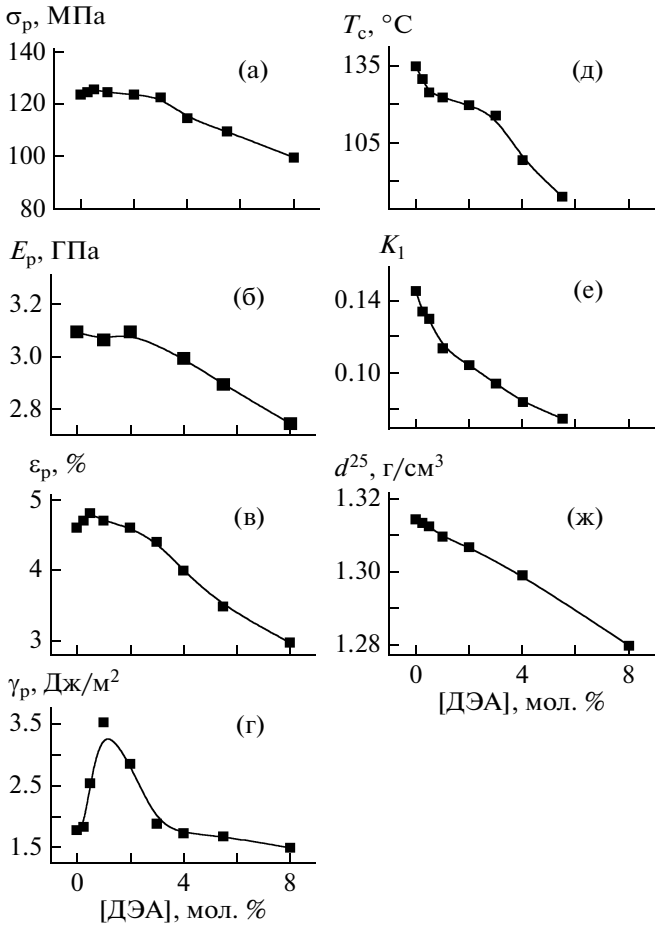
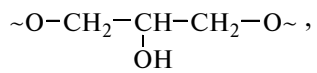


Рис. 3. Зависимость предела прочности $\sigma_р$ (а), модуля упругости E_p (б), деформации при разрыве $\varepsilon_р$ (в), поверхностной энергии разрушения γ (г), температуры стеклования $T_с$ (д), коэффициента K_1 (е) и плотности d^{25} (ж) образцов от содержания ДЭА.

ных внутренних напряжений, на что указывает понижение интенсивности свечения модифицированных пластификатором образцов в поляризованном свете. Но при этом должен уменьшаться эффективный размер кинетических единиц α-процесса и соответственно величина диссипируемой энергии. В результате, как и в случае небольших добавок флексибилизатора, наблюдается компенсационный эффект противоположно действующих релаксационного и диссипативного факторов. В работах [23, 26] предполагалось, что уменьшение значений K_1 вызвано заполнением молекулами пластификатора пустот (дырок) свободного объема матрицы и соответственно понижением молекулярной подвижности. На основании полученных результатов считаем, что при введении пластификатора, наоборот, происходит увеличение сегментальной подвижности. Об этом свидетельствуют уменьшение площади α-пика, снижение времен релаксации τ_α и сдвиг спектра механических потерь в сторону более низких температур. Но одновременно уменьшаются эффективные размеры кинетических единиц α-процесса, что приводит к понижению флуктационного свободного объема и величины энергии, диссипируемой в ходе α-релаксации.

Известно [11], что для эпоксиаминных связующих характерно проявление нескольких мод молекулярной подвижности, способных диссипировать энергию механического нагружения. Эти моды локальной молекулярной подвижности проявляются в спектрах термомеханических потерь эпоксиаминных полимеров в области отрицательных температур как β- и γ-пики. В качестве меры интенсивности диссипации механической энергии наибольший интерес представляет β-пик, наблюдаемый в области –40...–80°C. Такую моду молекулярной подвижности связывают с размораживанием вращательной подвижности (по типу коленчатого вала) оксиэфирных фрагментов



характерных для эпоксиаминного связующего [27].

Судя по интенсивности и размеру площади β-пика, по величине рассеиваемой энергии, он существенно уступает α-процессу. Поэтому можно предположить, что его вклад в процесс разрушения при низкоскоростном деформировании не является существенным на стадии инициирования процесса разрушения. Но в связи со значительно меньшим временем релаксации β-процесса можно ожидать, что его роль должна расти при быстром распространении магистральной трещины. Кроме того, его значение должно увеличиваться с повышением скорости воздействия на полимерную матрицу. Действительно, ранее [28–30] было показано, что величина площади β-пика некоторых линейных полимеров коррелирует с величиной удельной ударной вязкости. Поэтому представлялось интересным оценить влияние использованных добавок флексибилизатора и пластификатора на величину рассеиваемой при β-переходе энергии как фактора упрочнения при высокоскоростном воздействии на сетчатую полимерную матрицу.

Влияние добавок флексибилизаторов на величину энергии, диссипируемой в процессе β-релаксации эпоксиаминного связующего

На рис. 4 приведены β-релаксационные спектры образцов эпоксиаминного связующего с варьируемым содержанием ФГЭ и числом химических сшивок. Как видно, с ростом содержания флексибилизатора происходит существенное снижение интенсивности β-максимума и его

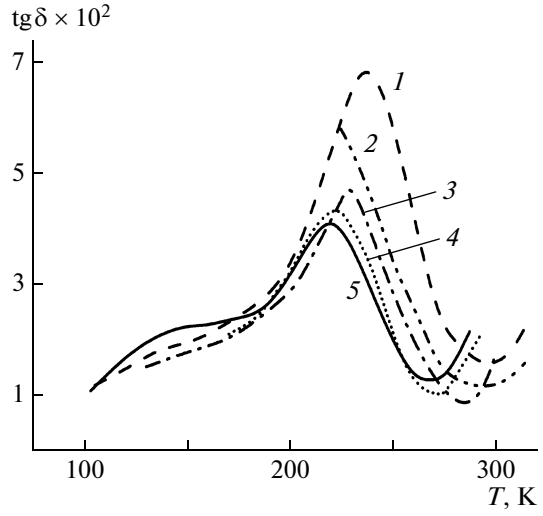


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь tg δ для композиций ДГЭР–ДАП–ФГЭ с мольным соотношением ДГЭР : ФГЭ = 1 : 0 (*1*), 0.9 : 0.1 (*2*), 0.8 : 0.2 (*3*), 0.7 : 0.3 (*4*) и 0.6 : 0.4 (*5*).

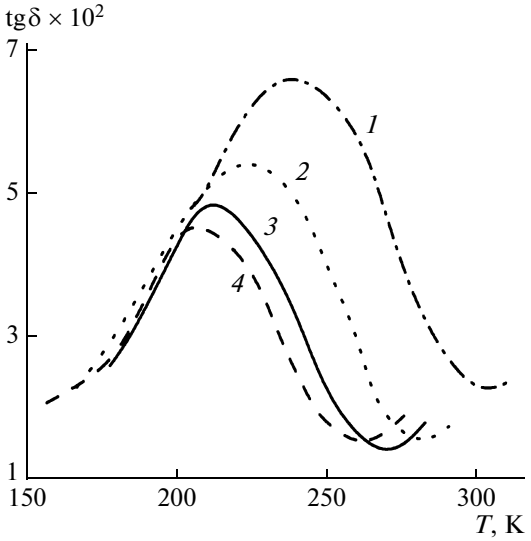


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь tgδ системы ДГЭР–ДАП–ДЭА при содержании ДЭА 0 (*1*), 2 (*2*), 4 (*3*) и 8 мас. *%* (*4*).

сдвиг в сторону более низких температур. Наблюдаемые изменения не связаны с уменьшением общей концентрации оксиэфирных фрагментов, а обусловлены ростом их вращательной подвижности из-за уменьшения функциональности узлов [16]. Это означает, что для эпоксисетчатых полимеров локальное молекулярное движение в β-процессе, как и сегментальное в α-процессе, носит кооперативный характер, зависящий от внутрицепной жесткости эпоксиаминного связующего. Чем выше внутрицепная жесткость и выше степень внутрицепной кооперативности с ростом числа сшивок, тем больше эффективный размер кинетической единицы β-процесса, тем выше величина рассеиваемой энергии и, следовательно, выше интенсивность β-процесса. Но при этом молекулярная подвижность локального типа, аналогично сегментальному типу, должна понижаться.

Влияние пластификаторов на величину энергии, диссипируемой в процессе β-релаксации эпоксиаминных сеток

Из рис. 5 следует, что с ростом содержания ДЭА интенсивность β-пика понижается, а его максимум сдвигается в сторону низких температур. Как уже отмечалось, ранее предполагалось [23, 26], что этот эффект пластификаторов обусловлен ограничением подвижности оксиэфирных структурных единиц при заполнении его молекулами пустот свободного объема, а также при образовании водородных связей с гидроксильной группой оксиэфирного фрагмента. Полученные данные свидетельствуют скорее о том, что в присутствии ДЭА и других пластификаторов локальная молекулярная подвижность, наоборот, повышается вследствие снижения межмолекулярного взаимодействия и уменьшения степени межцепной кооперативности. Это в свою очередь вызывает уменьшение эффективного размера кинетических единиц β-процесса и величины диссипируемой в его ходе энергии. Иными словами, молекулы пластификатора изменяют локальную характеристику среды – уменьшают эффективную вязкость и, как следствие, удельную величину механических потерь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты показывают, что нужно четко различать антибатное влияние молекулярной подвижности на их релаксационные и диссипативные свойства. Факторы, повышающие молекулярную подвижность и релаксационные свойства полимерных матриц, приводят к снижению их диссипативных свойств. В области малых добавок флексибилизаторов и пластификаторов доминирует влияние релаксационного фактора, а в области больших добавок – диссипативного. Эти результаты обусловливают несколько иной по сравнению с общепринятым подход к созданию высокопрочных сетчатых полимерных матриц путем регулирования их релаксационных и диссипативных свойств. Для достижения высокой прочности сетчатых эпоксидных полимеров, особенно высокотеплостойких, необходимо формирование оптимально микронеоднородной структуры по типу молекулярных композитов, в которых жесткоцепные фрагменты с большими временами релаксации, обеспечивающие высокие упругие и диссипативные свой-

ства, сочетаются с более подвижными фрагментами, с меньшими временами релаксации, обеспечивающими более низкий уровень остаточных внутренних напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
2. *Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф., Иржак В.И.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 23. № 3. С. 272.
3. *Бабаевский П.Г., Кулик С.Г.* Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991.
4. *Козий В.В., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 3.
5. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. М.: МАИ, 1997.
6. *Трофимов Н.Н., Канович М.З.* Основы создания современных композитов. М.: Наука, 2000.
7. *Михайлин Ю.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю.* // Пласт. массы. 2002. № 2. С. 14.
8. *Смирнов Ю.Н.* Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
9. *Юдин В.Е., Лексовский А.М.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 944.
10. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
11. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
12. *Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 12. С. 914.
13. *Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.* Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Наука, 1982.
14. *Смирнов Ю.Н., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 128.
15. *Boyer R.F.* // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 825.
16. *Закиров И.Н., Ланцов В.М., Дериновский В.С., Смирнов Ю.Н., Ефремова А.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
17. *Штейнберг В.Г., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 665.
18. *Берри Дж.П.* Разрушение. М.: Мир, 1976. Т. 7. Ч. 2. С. 8.
19. *Волков В.П., Евдокименко Н.М., Карцовник В.И.* // Механика полимеров. 1978. № 2.
20. *Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г., Кулик С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1328.
21. *Дадали А.А., Пономарева Т.И., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1084.
22. *Тарасов В.П., Смирнов Ю.Н., Ерофеев Л.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2379.
23. *Хозин В.Г.* Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
24. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
25. *Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 11. С. 1867.
26. *Козлов П.В., Папков С.П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
27. *Arridge R.G.C., Speake J.H.* // Polymer. 1972. V. 13. № 9. P. 450.
28. *Heijboer J.* // J. Polym. Sci. C. 1958. V. 16. № 7. P. 3765.
29. *Wada J., Kazahara T.*// J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. № 9. P. 1661.
30. *Saher E.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 9. P. 1421.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 39–45

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

УДК 541.64:532.74

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL PEG-TETHERED PMAA HYDROGELS BASED ON A PEG MACROMOLECULAR AZO INITIATOR[1]

© 2011 г. Yan-Ling Luo, Li-Li Zhang, Feng Xu, and Ting-Yu Ruan

Key Laboratory of Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, People's Republic of China

e-mail: luoyanl@snnu.edu.cn (Y.L. Luo), fengxu@snnu.edu.cn (F. Xu)

Received April 15, 2010
Revised Manuscript Received August 23, 2010

Abstract—A new route was proposed to synthesize polyethylene glycol-tethered polymethacrylic acid (viz., PEG-tethered PMAA or PEG-*t*-PMAA) hydrogels based on a macromolecular azo initiator (MAI), PEG-attached azo initiator. The preparation of the MAI was accomplished by coupling PEG with 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide] (AMHP) using 1,1-methylene bis-(4-isocyanatocyclohexane) (H_{12}MDI) as bridging molecules. The structure and morphologies of the resulting hydrogels were characterized by FTIR and SEM. The pH and ionic strength responses were investigated by swelling measurements, depending on molecular weight (MW) of PEG, molar ratios of isocyanate-terminated PEG to AMHP and mass percentage of the as-prepared MAIs. The PEG-*t*-PMAA hydrogels synthesized by 100 wt% PEG1000-attached azo initiators and a molar ratio 2 of –NCO-terminated PEG to AMHP exhibit more remarkable pH and ionic strength response than any other hydrogels. The driving force of swelling is believed to be mainly due to the porosity and dissociation balance of PMAA gels as well as gel compositions, while the deswelling behavior may be correlated with the decrease in osmotic pressure caused by the so-called "charge screening effect" of the cations. The PEG-*t*-PMAA hydrogels are expected to find specific applications in oral drug delivery and tissue engineering.

INTRODUCTION

In recent years, hydrogels with good biocompatibility and pH-response have increasingly been attracted attentions because of their applications in the field of peptide, protein, and gene drugs [1, 2]. PEG hydrogels are highly biocompatible hydrophilic polyethers, with the non-toxicity and rapidly spontaneous clearance from human bodies, and can be used as excellent candidates of biomedical materials [3]. While poly(methacrylic acid) (PMAA) is an ionizable hydrophilic polymer. After cross-linked, PMAA can swell in water, and the swelling behavior is largely dependent upon pH. This inspires us to prepare a new type of hydrogels combining the feature of PEG with pH response of PMAA [4]. It seems that PEG tethered onto PMAA hydrogels is a good choice.

It is known that the tethered polymers can effectively enhance cellular adhesion and prevent protein adsorption. Some tethered polymer surfaces act as adhesion promoters by interpenetrating into the mucous gel layer and bridging the interface between the hydrogel-based drug delivery system and the absorption sites [4]. Particularly, this material can enlarge the drug loading capacity, and avoid the non-specific absorption of drug-loaded systems in the reticuloendothelial system. Thus it easily transports drugs to the liver, spleen and other organs [5]. For the tethered polymers, hydrophilic flexible PEG chains are especially valuable because they can be attached bioactive molecules such as peptides and proteins via effective coupling of these molecules with PEG substrates. The well-known synthesizing routes include: precipitation polymerization [4], transesterification [6], and the acid-catalyzed elimination combined with atom-transfer radical polymerization (ATRP) [7], etc. Macromolecular azo initiators (MAIs) are unique azo bifunctional compounds, which can be utilized to synthesize tethered or block polymers consisting of vinyl units. The MAIs containing PEG units can easily polymerize vinyl monomers like methacrylic acid, and thus produce PEG tethered or block polymers as biomedical applications. At the same time, PMAA can form an inter-macromolecular complex with PEG tethers through hydrogen bonding interactions between carboxyl acid groups of PMAA and ether oxygen atoms of PEG. The formation of hydrogen-bonded complex is highly sensitive to change in concentrations and molecular weight (MW) of PEG, temperature, and pH, which is quite different from that of linear PMAA. It has been reported that the absorption of PEG may lead to contraction of PMAA homologues, PMAA gels, and that the degree of swelling is lowered by a factor of 1.5–3.0 [8].

In the above context, our aim is to propose a novel method for molecularly designing a new type of PEG-tethered PMAA (PEG-*t*-PMAA) hydrogels, which

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

contain PEG tethered chains providing swelling adjustability upon incubating in various pH media, depending on the concentration and MW of PEG, and methacrylic acid (MAA) moieties supplying pH and ionic strength response. These hydrogels are prepared by a free radical solution polymerization route based on PEG-attached azo initiators. While the preparation of the initiator was accomplished by coupling PEG with 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide] (AMHP) in the presence of 1,1-methylene bis-(4-isocyanatocyclohexane) (H_{12}MDI). The swelling of the PEG-tethered PMAA hydrogels with different topologies was explained in terms of diffusion theories. Furthermore, we discussed the fast pH-response of the gels to the variation of media acidity in detail, and analyzed the correlation between the porous structure of the gels and the response time, and tried to find which gel composition corresponds to the fastest response. The hydrogels with pH sensitivity are anticipated to have a tempting prospect in applications in oral drug carriers.

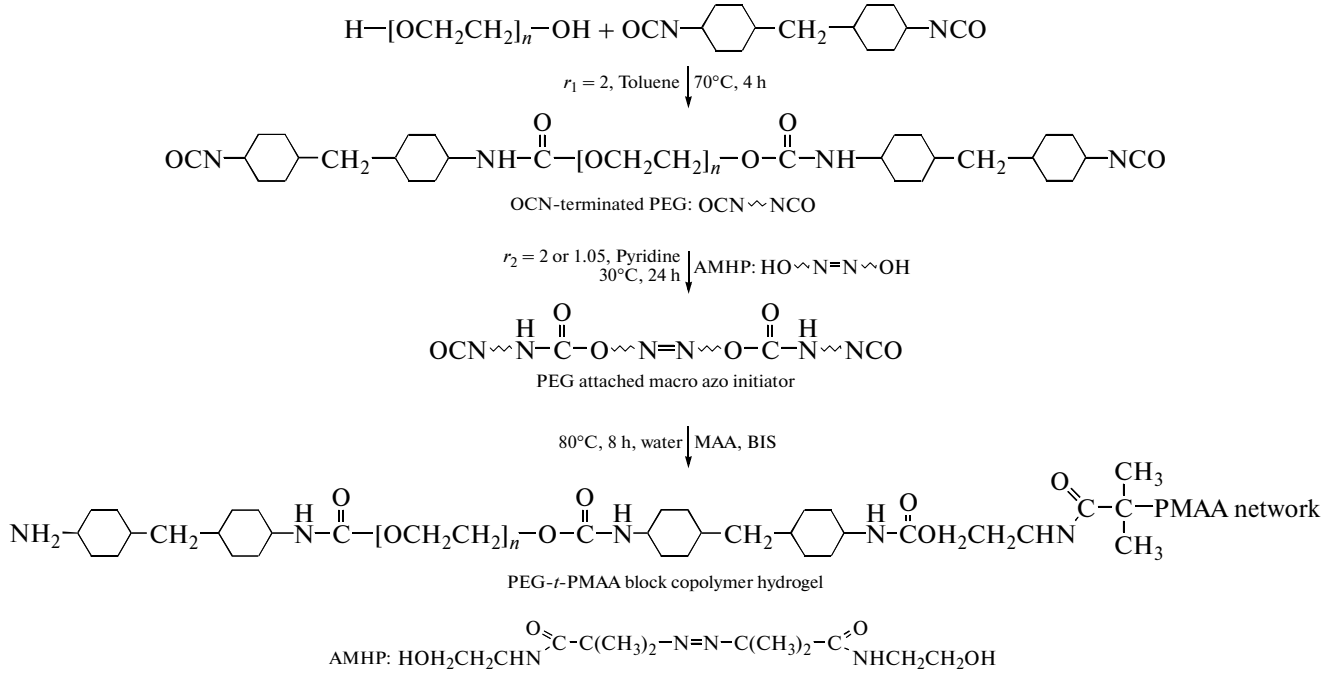
EXPERIMENTAL DETAILS

Materials and reagents

Poly(ethylene glycol) (PEG), biological grade, with MW of 1000 and 4000, was supplied by the National Pharmaceutical Ind. Corp. (Tianjin, China). Methacrylic acid (MAA), analytical grade (A.G), supplied by the Tianjin Jinyu Fine Chemicals Ltd Corp, was distilled in vacuum at 62°C in a pressure of 0.09 MPa. 1,1-Methylene bis-(4-isocyanatocyclohexane) (H_{12}MDI, A.G.) was obtained from the Shanghai Sigma-Aldrich Trading Corp. Ltd. (China). The cross-linker, N,N-methylenebisacrylamide (BIS or NNMBA, A.G), was purchased from the Tianjin Kermol Chemical Regent Developing Center (China). 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide] (AMHP, a bifunctional initiator) was purchased from the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Japan) and used as received. Phosphate buffers with pH of 1.32, 2.81, 7.00, 8.73, 11 and 13 were prepared with Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, NaOH and HCl, H_3PO_4 as physiological mediums, and NaCl was used to adjust the ionic strength.

Synthesis method

The synthetic strategies of PEG-*t*-PMAA block copolymers are presented in Scheme 1.



Scheme 1. Schematic illustration of the procedure for synthesizing PEG-*t*-PMAA block copolymer hydrogels.

Typically, 2 g PEG and stoichiometric H_{12}MDI ($r_1 = n_{-NCO}/n_{-OH} = 2$) were dissolved in 7 ml of toluene, and reacted at 70°C for 4 h. After ventilated in a draught cupboard for 8 h, the isocyanate-terminated PEG obtained and AMHP with mole ratio r_2 2 or 1.05 were dissolved in 6 ml of pyridine. The reaction proceeded at 30 °C for 24 h. The product was proved to contain —N=N— groups in its structure

by Raman (–N=N– stretch vibration modes appear at 1575–1630 cm^{-1}) and DSC analyses [9, 10], implying that a macromolecular azo initiator was achieved. Subsequently, 20 mmol of MAA monomer, various mass percentages of the MAIs with respect to MAA (25, 50 and 100%) and 1 wt% of BIS with respect to the monomer were dissolved in 5 ml of pyridine in turn. The resulting copolymer hydrogels were achieved after the reaction was performed at 80°C for 8 h. The as-prepared hydrogel samples were cut into sheets with a thickness of 3 mm, and were immersed with deionized water for one week to remove the residues of unreacted monomers and crosslinking agents. 1 M NaOH solution was employed to titrate the remaining aqueous solution after immersed samples until no acidic substance was detected. All sheets were dried in vacuum oven at 30°C until constant weight. Unless otherwise specified hereinafter, detailed formula designation and sample codes are tabulated in the table.

Formula designation and codes of the synthesized PEG-*t*-PMAA hydrogels

Sample code	MW of PEG	Amount of H_{12} MDI, g	r_2	Mass ratios of PEG-azo initiator to MAA, %
a	1000	1.0480	2	20
b	1000	1.0480	2	50
c	1000	1.0480	2	100
d	1000	1.0480	1.05	50
e	4000	0.2620	2	50

The amount of PEG is 2 g, the NNMBA is 1% and the monomer MAA is 20 mmol.

Structure characterization and properties measurements

A Fourier transformation infrared spectrometer (FTIR, Equinx55, Bruker, Germany) was utilized to inspect the main chemical functional group changes of the synthesized copolymer hydrogel samples by a KBr pellet method. To observe the morphologies of hydrogel networks, a lyophilization equipment (Alpha1-2, Christ, Germany) was used to treat the swollen hydrogels at –50°C for 24 h. The dried hydrogels were knocked out by a forceps, and the fractured sections were coated with a thin layer of gold. The morphological characterization of the samples was carried out on a Quanta 200 SEM equipment produced by the Philips-FEI Corp, the Netherland, with an operating voltage of 20 kV. The swelling ratio R and equilibrium swelling ratio R_e of the above-mentioned xerogel disks were determined in the excess of phosphate buffers mentioned-above at 37°C according to our previous work [11].

$$R = (W_s - W_d)/W_d \quad (1)$$

$$R_e = (W_e - W_d)/W_d, \quad (2)$$

where W_s is the weight of the swollen hydrogels at time t; W_d is the weight of the dried hydrogels and W_e denotes the weight of the gels at equilibrium swelling.

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR

FTIR spectra can provide strong evidences of chemical linkage of PEG chains with PMAA networks. Figure 1 displays FTIR spectra of the as-prepared PEG-*t*-PMAA hydrogels. The pure PMAA hydrogel (Fig. 1*a*) produces characteristic absorption peaks at 3450, 2925–3100, 2616, 1702 and 1636 cm^{-1}, corresponding to stretching vibrations of free –OH, CH_3 or $–CH_2–CH–$, bonded –OH, free –C=O and bonded C=O groups, respectively [4, 12, 13]. Newly-synthesized PEG-*t*-PMAA hydrogel samples show variational spectrometric profiles (Figs. 1*b* and 1*c*). The weak peaks at 3500 and 1545 cm^{-1} are due to the –NH– stretch and in-plane bend vibration modes, respectively; at ca. 1400 cm^{-1} reflecting C–N stretching vibrations; at 1485 cm^{-1} attributable to characteristic absorption of –CONH– groups, indicating formation of –OCONH– linkages through the coupling reaction between PEG and H_{12}MDI. The characteristic –C=O stretching peak at 1702 cm^{-1} for the crosslinked PMAA red shifts to 1726 cm^{-1}, and the peak intensity is gradually weaken with increasing PEG tether concentrations. The increased wavenumber and disappearance of the peak at 1636 cm^{-1} indicates –COOH groups exist predominately in a free form with increas-

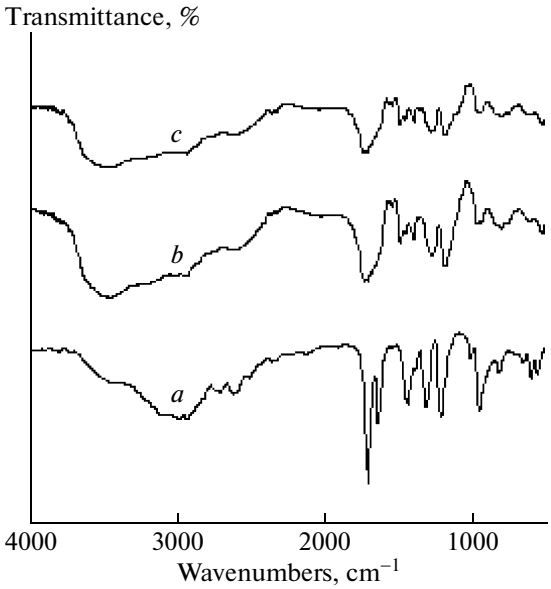


Fig. 1. FTIR spectra of the as-prepared PEG-*t*-PMAA copolymer hydrogels. *a*: PMAA; *b*: $r_2 = 2$, 20% PEG1000-azo initiator; *c*: $r_2 = 2$, 50% PEG1000-azo initiator.

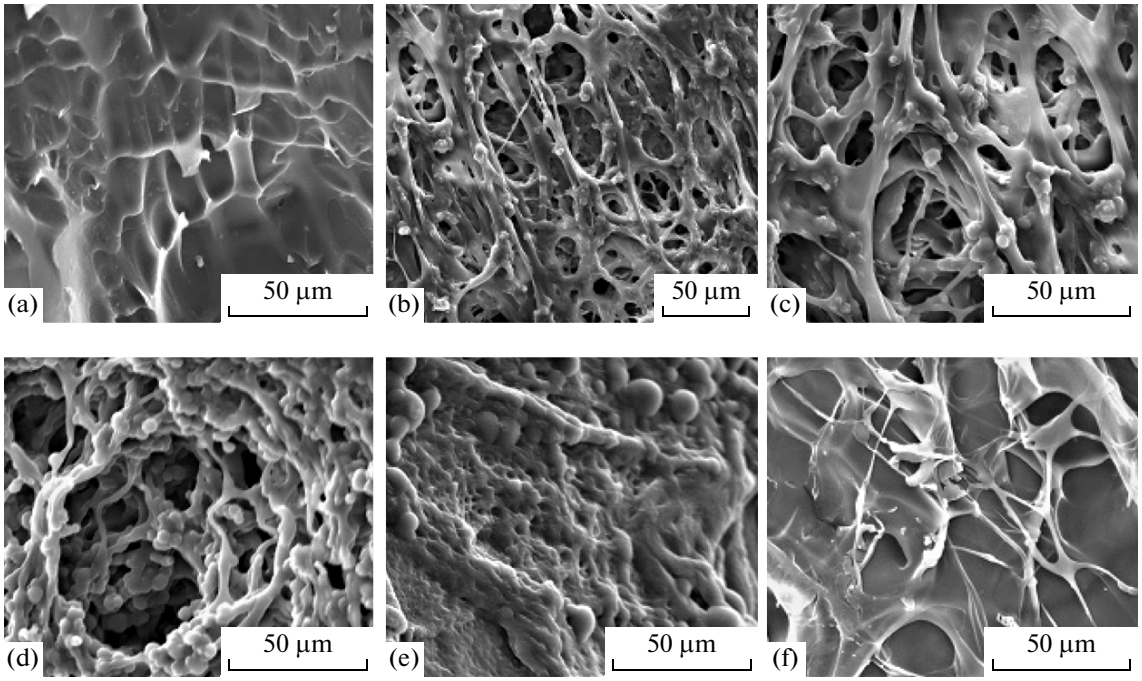


Fig. 2. SEM images of the as-synthesized PEG-*t*-PMAA hydrogel networks. $I = 0.2$. Samples a–e has been specified in the table; and f is PEG1000-*b*-PMAA copolymer without crosslinking.

ing the concentration of the PEG tether. The probability is that as the concentration of the PEG tethered in the network is increased, the concentration of free –COOH groups increases due to the disruption or prevention of dimeric formation with the addition of the PEG macromolecule into the structure [4]. The characteristic –C–O–C stretching of the PEG tether is evident at approximately 1185 cm^{-1}. These results preliminarily testify the formation of PEG-*t*-PMAA hydrogels.

SEM observations

To acquire topologies of the PEG-*t*-PMAA block copolymer hydrogels in an equilibrium swollen state, the samples are observed by SEM after treated via a multilevel freeze-drying technique. It is clear that the hydrogels are a kind of hierarchical microporous three-dimensional morphologies with different pore sizes as expected (Fig. 2), whereas the PEG1000-*b*-MAA copolymer without crosslinking does not exhibit typical network structure, and only a wiredrawing phenomenon. A rough surface can be observed in Fig. 2f.

With increasing the amount of the PEG1000 MAIs, more obvious hierarchical micropores occur, and the pore size is enlarged. PEG1000-*t*-PMAA hydrogels seems to be crystallized in a spherical shape due to linear PEG chains, which is in disagreement with our previous findings, i.e., the crosslink degree is enhanced and mesh size decreases with increasing the initiator concentration [14]. Compared with sample *b* ($r_2 = 2$, r_2 is the ratio of –NCO moles in OCN-terminated PEG to –OH moles of AMHP, viz., $r = (-NCO/-OH)_{mol}$)), the hydrogel with $r_2 = 1.05$ (Fig. 2d) exhibits strong hierarchical microporous networks, which are probably correlated with more PEG crystalline accumulation in PEG-attached hydrogels with higher MW due to the decreased r_2 value. Hydrogels synthesized by a 50% PEG4000-azo initiator do not form the as-expected three-dimensional network, and the mesh size is considerably small, which may be ascribed to the trend of strong crystallization of PEG4000. The morphological alteration is expected to be able to interpret the swelling behavior hereinafter and thus find which gel composition corresponds to the fastest response.

pH response

Considering sensitive pH response of PMAA hydrogels, the equilibrium swelling ratios of the as-prepared PEG-*t*-PMAA copolymer hydrogels in various pH buffer solutions of the same ionic strength ($I = 0.2$ M) were probed, as presented in Fig. 3. It is distinct that all the hydrogels are highly sensitive to change in pH, and the Re values are abruptly increased with increasing pH over 3.0. This behavior is mainly mediated by the ability to accept or release protons for carboxyl groups in various pH media, which has reported by many researchers [4, 11, 12, 15, 16]. It is known that the pKa of PMAA is around 5.5, the carboxyl acid groups are not ionized at low pH (e.g., a pH value less than 3),

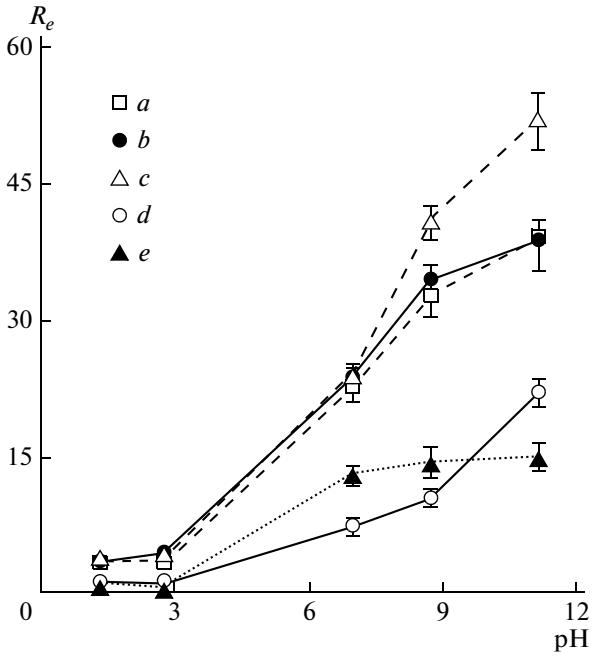


Fig. 3. Equilibrium swelling dependence of PEG-*t*-PMAA block copolymer hydrogels on pH values of buffer solutions at 25°C ($I = 0.2$).

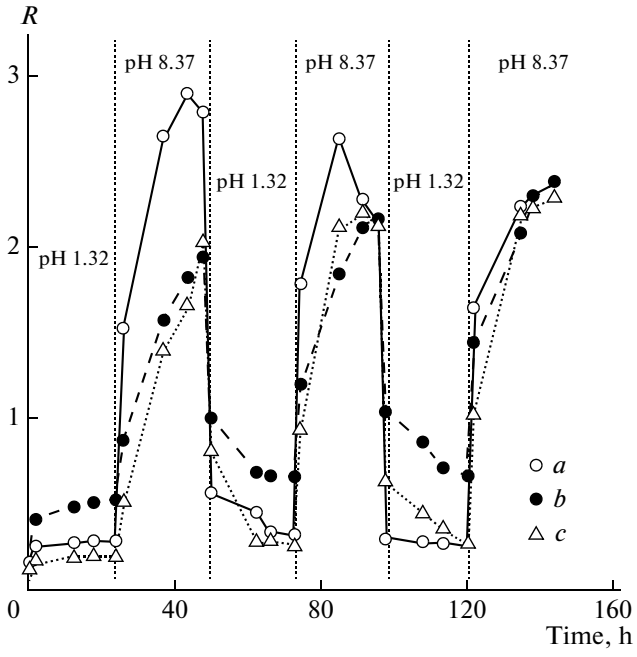


Fig. 4. Reversible swelling of the PEG-*t*-PMAA hydrogels in buffers with alternate pH of 1.32 and 8.73 at 37°C for 24 h ($I = 0.2$).

and therefore the PMAA network is at its collapsed state due to the presence of hydrogen bonding. At high pH, however, the ionization of the acidic groups would cause the dissociation of hydrogen bonds, and thus the charged groups repel each other, leading to expansion in volume of the PMAA networks in water continuously.

However, the pH response is significantly different from each other for specific gels, depending on the concentration and MW of PEG. For the identical MW (1000) of PEG, the R_e values are remarkably increased with increasing mass ratios of PEG-based MAIs above pH 7.0, and have no significant difference below pH 7.0. The fast pH-response to the variation of media acidity is maybe related to the porosity of the as-prepared gel samples that determines the response time. For PEG-*t*-PMAA hydrogels with high porosity, more pores enhanced the uptake of water during swelling when compared with low porous hydrogels. Additionally, PEG crystalline accumulation may affect the formation or perfection of pores in PMAA networks. In this case, it is understandable that high MW and crystallinity of PEG (Fig. 3*e*) and a low molar ratio of OCN-terminated PEG to bifunctional initiator (Fig. 3*d*) result in lowered swelling. It is interesting to note that these results reflect the correlation between gel structure disclosed by SEM and pH response, and the gel composition with high porosity and low crystallinity corresponds to the fastest response.

Compared with our previous works [11, 12, 14], the equilibrium swelling in this work drops by 50% in a relatively low pH value. It has been reported that PMAA can form an inter-macromolecular complex with PEG due to the hydrogen bonding between carboxyl acid groups of PMAA and ether oxygen atoms of PEG [4]. The complex formation may be quite different from that of linear PMAA. It is likely that the absorption of PEG would leads to contraction of the PEG-tethered PMAA gel and decreased swelling. The formation of the hydrogen-bonded complex is highly sensitive to change in the concentration and MW of PEG, and pH, which leads to difference in swelling. While better swelling for sample c (Fig. 3*c*) may also be attributed to the complex destruction and solvation of more PEG molecules, besides porosity and deprotonation of the carboxyl groups. Therefore, swelling properties of the PEG-*t*-PMAA hydrogels can be controlled by varying pH, the MW and the compositional ratio of PEG.

These investigations indicate that the PEG-*t*-PMAA hydrogels should have an intrinsic pH on-off feature. Considering the micro environmental difference between acidic stomach and alkaline intestine, reversible swelling/deswelling experiments of three PEG-*t*-PMAA hydrogels have been conducted alternately in the stimulated gastric fluids (SGF, pH = = 1.32) and stimulated intestinal fluids (SIF, pH = = 8.37) at 37°C for 24 h for three times, as shown in Fig. 4. It is clear that the as-synthesized PEG-*t*-PMAA hydrogels shrink in an acidic medium of pH 1.32, and contrarily expand dramatically in the alkalescent intestines upon repeatedly incubating the hy-

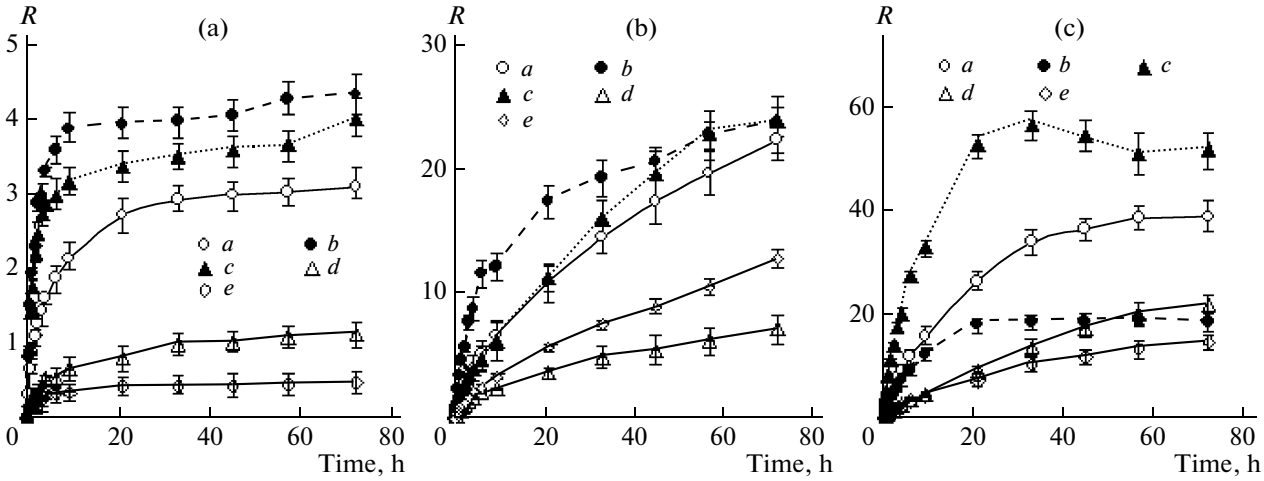


Fig. 5. Dependence of swelling kinetics of PEG-*t*-PMAA hydrogels on component ratios in different pH buffer solutions of (a) pH 2.81, (b) pH 7.40 and (c) 11.13 ($I = 0.2$).

drogels in the stimulated buffers of pH 1.32 and pH 8.37 for at least two more cycles, exhibiting pH switching effect and reversible swelling/deswelling behavior. Therefore, it is believed that the newly-developed PEG-*t*-PMAA hydrogels can find potential applications in drug delivery fields by the pH-switching modulation for each specific hydrogel [17, 18].

Furthermore, swelling kinetics behavior of PEG-*t*-PMAA hydrogels at 25°C in different pH buffer solutions has been assessed, as illustrated in Fig. 5. It is clear that when a dry hydrogel is bought into contact with water, water diffuses into the hydrogel, and the hydrogel swells. Diffusion involves the migration of water into preexisting or dynamically formed spaces among hydrogel chains, while swelling of the hydrogel involves a larger scale segmental motion, ultimately resulting in an increase in the separation distance among the hydrogel chains. From Fig. 5, at the initial stage of swelling (less than 8 h), all hydrogels swiftly swell with time, especially for PEG-*t*-PMAA hydrogels with high concentration of PEG1000 MAIs, reflecting non-Fickian behavior [19, 20]. As swelling proceeds, swelling rates impair, and the swelling ratios-time curves tend to change smoothly. Therefore, the extensive swelling process is produced, and follows the Schott second order dynamic equation [19, 20]:

$$dS/dt = k_S(S_\infty - S)^2 \quad (3)$$

From the whole swelling, whether acidic, neutral or alkaline, we can see that the PEG-*t*-PMAA hydrogel with MW of PEG of 1000, r_2 of 2 and the PEG MAIs concentration of 100% possesses faster swelling rates than any other hydrogels.

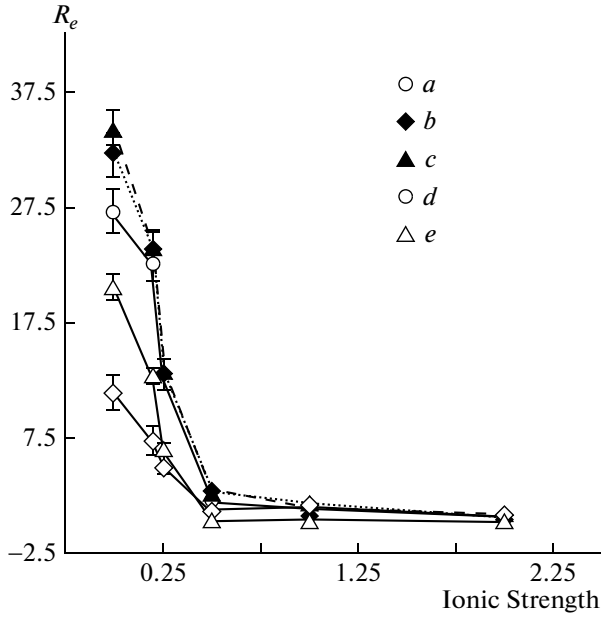


Fig. 6. Effect of ionic strength on swelling of the PEG-*t*-PMAA hydrogels with various compositions of monomers at 37°C (pH 7.4).

Ionic strength

Generally, the hydrogels containing acidic groups respond to not only pH, but also ionic strength I of the media [8]. In this work, the effect of ionic strength on swelling of PEG-*t*-PMAA hydrogels is investigated by using a collection of buffer solutions with various ionic strengths of 0, 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 at pH 7.4, as demonstrated in Fig. 6. It is much clear that the equilibrium swelling ratios abruptly decrease with increasing the ionic strength; as expected, and the extent of decline is reinforced in the order of samples d, e, a, b and c. When the ionic strength is over 0.5, the influence is weakened, and the Re *vs.* ionic strength curve approaches to a straight line. Charged groups attached to the networks have important impact on the ionic strength response, which can be interpreted by Don-

nan theory [12]. In a certain buffer medium, when the ions in gels are confronted with the ions in the solution, the so-called "charge screening effect" of the cations produce [11], and the surrounding solution hardly penetrate into the gels. The osmotic pressures and the driving force for swelling between the gels and the aqueous phases are decreased with the increase in ionic strengths of media, resulting in the undesired swelling loss. It is well known that the ionic forces depend on the ionic concentration and the proportion of attached ionizable groups in the gels according to Donnan theory [21]. Based on a marked charge screening produced by free ions or counterions, a depression in the electrostatic repulsion between the polyions would take place. Therefore, the hydrogel networks are deswelled or shrunk into more compact structures, which makes the diffusion of small molecular ions into the gel networks difficult, leading to lowered osmotic pressures and swelling ratios [22].

CONCLUSIONS

Ionizable PMAA hydrogel networks containing a PEG tether have been successfully synthesized via a free radical polymerization avenue in the presence of a PEG macromolecular azo-initiator. FTIR findings have confirmed the formation of PEG-*t*-PMAA copolymers. The PEG-*t*-PMAA hydrogels have exhibited sharp pH and ionic strength response, which corresponds to porous topologies characterized by SEM observations and the ionization of the acidic groups, while PEG crystalline accumulation and absorption have certain impact on the porosity. Therefore, the swelling properties of the PEG-*t*-PMAA hydrogels can be manipulated by varying pH, the MW and compositional ratios of PEG. The charge screening effect under high ionic strength produced by free ions or counterions can be utilized to explain the deswelling. The newly-developed PEG-*t*-PMAA hydrogels are expected to find potential applications in tissue engineering, adhesion, and drug delivery fields by the pH-switching modulation.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (GK200901003) and Graduate Education Innovation Funds (2010CXB001).

REFERENCES

1. M. Torres-Lugo and N. A. Peppas, in *Proceedings of Symposium on Biomedical Materials-Drug Delivery, Implants and Tissue Engineering "Novel pH-sensitive hydrogels with PEG-tethered chains for oral delivery of calcitonin" Boston, 1998*, p. L12.
2. S. Dai, P. Ravi, and K. C. Tam, Soft Matter **4**, 435 (2008).
3. N. A. Peppas, K. B. Keys, M. Torres-Lugo, and A. M. Lowman, J. Control Release **62**, 81 (1999).
4. J. B. Thomas, J. H. Tingsanchali, A. M. Rosales, C. M. Creecy, J. W. McGinity, and N. A. Peppas, Polymer **48**, 5042 (2007).
5. N. L. Adams, Pharm. Sci. **92**, 1343 (2003).
6. S. Jo, A. G. Mikos, and P. S. Engel, Polymer **41**, 7595 (2000).
7. H. R. Yang, Y. A. Su, H. J. Zu, H. Zhu, B. Q. Xie, Y. Zhao, Y. M. Chen, and D. J. Wang, Polymer **48**, 4344 (2007).
8. G. M. Kim and W. H. Jo, Fibers and Polymers **7**, 223 (2006).
9. K. H. Wang, C. Q. Luo, and X. Zhou, *Modern Instrumental Analysis of Polymers* (Tsinghua Univ. Press, Beijing, 2000).
10. N. Tsubokawa, M. Kobayashi, and T. Ogasawara, Prog. Org. Coating **36**, 39 (1999).
11. Y. L. Luo, K. P. Zhang, Q. B. Wei, Z. Q. Liu, and Y. S. Chen, Acta Biomater. **5**, 316 (2009).
12. K. P. Zhang, Y. L. Luo, and Z. Q. Li, Soft Mater. **5**, 183 (2007).
13. G. Meng, L. Zhao, Y. F. Luo, and F. E. Chen, Chin. Chem. Lett. **14**, 351 (2003).
14. Y. L. Luo, F. Xu, Q. S. Feng, Y. S. Chen, and C. Ma, J. Biomed. Mater. Res. B **92**, 243 (2010).
15. S. L. Chen, M. Z. Liu, S. P. Jin, and Y. Chen, J. Appl. Polym. Sci. **98**, 1720 (2005).
16. G. T. Chao, H. X. Deng, Q. Huang, W. J. Jia, W. X. Huang, Y. C. Gu, H. P. Tan, L. Y. Fan, C. B. Liu, A. L. Huang, K. Lei, C. Y. Gong, M. J. Tu, and Z. Y. Qian, J. Polym. Res. **13**, 349 (2006).
17. C. S. Brazel and N. A. Peppas, J. Control Release **39**, 57 (1996).
18. I. C. Kwon, Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, J. Control Release **17**, 149 (1991).
19. Z. H. Lin, W. H. Wu, J. Q. Wang, and X. Jin, Fine Chem. **24**, 1043 (2007).
20. Y. L. Luo, Q. B. Wei, F. Xu, Y. S. Chen, L. H. Fan, and C. H. Zhang, Mater. Chem. Phys. **118**, 329 (2009).
21. J. Zhang, J. Xinyang Normal College **11**, 191 (1998).
22. J. Rička and T. Tanaka, Macromolecules **17**, 2916 (1984).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 46–53

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

УДК 541.64:537.3:546.185-325

ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЕ ГЕЛЕВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ДОПИРОВАННОГО ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ[1]

© 2011 г. Л. Э. Шмуклер*, Л. П. Сафонова*, **, Nguen Van Thuk, М. С. Груздев***

** Учреждение Российской академии наук*
Институт химии растворов РАН
153045 Иваново, ул. Академическая, 1
*** Ивановский государственный химико-технологический университет*
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.
Принята в печать 13.05.2010 г.

Получены стабильные во времени протонопроводящие гелевые электролиты на основе ПММА, допированного растворами *о*-фосфорной кислоты различной концентрации в ДМФА. Изучена зависимость удельной электропроводности гелей от концентрации кислоты и полимера, а также молекулярной массы ПММА при 25–65°С. Исследована термическая стабильность электролитов. Обнаружено, что увеличение содержания полимера в геле изменяет термическое поведение полученных образцов.

ВВЕДЕНИЕ

Протонопроводящие полимерные материалы занимают особое место среди ионных проводников вследствие возможности их использования в разнообразных электрохимических устройствах. Несмотря на значительное количество уже созданных протонных проводников, большинство из них не удовлетворяет комплексу требований, предъявляемых к новым материалам. Наряду с высокой протонной проводимостью они должны обладать также высокой химической и механической стабильностью. В связи с этим актуальными остаются задачи создания новых и модификации свойств известных протонных проводников, а также исследование механизма протонного переноса в таких системах. Гелевые электролиты, характеризующиеся высокой проводимостью, изучаются как перспективный материал для топливных ячеек, сенсоров влажности и т.д.

В литературе достаточно широко представлены работы по синтезу и свойствам протонопроводящих гелевых электролитов на основе ПММА как одного из недорогих полимеров [1–10]. Чаще всего для приготовления гелей использовали растворы кислот в пропиленкарбонате, этиленкарбонате, ДМФА, а также их смеси. Однако получить устойчивые во времени электролиты, обладающие эффективным протонным транспортом в широком температурном интервале, пока не удалось. Важными критериями отбора растворителей являются высокая диэлектрическая константа, низкая вязкость, широкий температурный интервал их применения и возможность протонирования молекул растворителя донором протона. Варьированием состава гелей, т.е. растворителя, концентрации донора протонов и полимера, а также модификацией методики приготовления могут быть получены протонопроводящие гели с различными свойствами.

Цель настоящей работы – исследование проводимости и термической стабильности функциональных гелевых электролитов на основе ПММА, допированного растворами *о*-фосфорной кислоты в ДМФА, в зависимости от концентрации кислоты и полимера в системе, а также ММ полимера. Полученные в работе результаты важны для понимания процесса переноса протона в условиях ограниченной геометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилметакрилат (99%, “Aldrich”), ПММА (M_w = 12 × 10^4, “Aldrich”), пероксид бензоила (70%, “Aldrich”), *о*-фосфорная кислота (85%, х.ч., “Химмед”), ДМФА (99.9%, “Panreac”) использовали без предварительной очистки.

Ионную проводимость гелей определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A) в интервале частот 0.1 Гц – 160 кГц при амплитуде сигнала 10 мВ. Величину

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00288а).

E-mail: les@isc-ras.ru (Шмуклер Людмила Экрамовна).

проводимости находили по высокочастотной отсечке, соответствующей объемной проводимости геля. Измерения выполняли в прямоугольной ячейке емкостью 10 мл, на противоположных боковых поверхностях которой были закреплены платиновые электроды в форме пластин размером 1 $см^2$, токоподводами служила платиновая проволока.

ТГА полимера и гелей проводили на анализаторе NETZCH TG 209 F1 в токе аргона 20 мл/мин при нагревании со скоростью 10 град/мин.

ИК-спектры изучаемых систем записывали на спектрометре "VERTEX 80v" в диапазоне 4000–500 $см^{-1}$ между двумя пластинами KBr.

Для приготовления гелевых электролитов использовали как промышленный полимер со средней молекулярной массой $M_w = 12 \times 10^4$, так и полимер, синтезированный методом радикальной полимеризации метилметакрилата по методике [11]. В качестве инициатора полимеризации применяли пероксид бензоила. Полученный ПММА идентифицировали методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C. Его среднюю ММ ($M_w = 33 \times \times 10^4$) определяли вискозиметрическим методом по методике [12]. Вязкость раствора ПММА в бензоле измеряли на вискозиметре с висячим уровнем типа Уббелоде с автоматическим фиксированием времени истечения жидкости на основе фотоэлектронной схемы. Степень полимеризации ПММА составила ~3300.

Протонопроводящие гелевые электролиты готовили следующим образом: навеску полимера растворяли в растворе *о*-фосфорной кислоты в ДМФА при постоянном перемешивании при температуре 80°C в течение 90 мин. Затем температуру снижали до 60°C и систему выдерживали при данной температуре в течение 90 мин. В результате получили бесцветные, прозрачные, стабильные во времени гели. Состав гелевых электролитов, обозначаемых ниже как *x* ПММА–[*y*H_3PO_4–ДМФА], где *x* – содержание полимера в геле (мас. %), *y* – мольная концентрация фосфорной кислоты в ДМФА, приведен в таблице.

Состав протонопроводящих гелевых электролитов

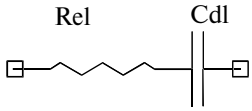
Концентрация полимера в геле, мас. %	Концентрация H_3PO_4 в ДМФА, моль/л	Концентрация H_3PO_4 в геле, мас. %
ПММА с $M_w = 33 \times 10^4$		
6.98	0.121	1.16
8.80	0.600	5.51
8.80	0.716	7.12
8.81	0.802	8.03
8.97	0.651	5.90
8.99	0.104	0.98
9.00	0.503	4.60
9.08	0.398	3.66
9.17	0.334	3.08
18.18	0.121	1.02
ПММА с $M_w = 12 \times 10^4$		
19.4	0.313	2.57
19.6	0.100	0.83

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электропроводность протонопроводящих гелевых электролитов

Годографы импеданса для систем ~9 мас. % ПММА–[*y* H_3PO_4–ДМФА] с различным содержанием кислоты представлены на рис. 1.

Они соответствуют эквивалентной схеме, состоящей из объемного сопротивления электролита (Rel), последовательно соединенного с емкостью двойного слоя (Cdl):



Явно выраженного переноса заряда на границе электрод–электролит не наблюдается, в основном происходит зарядка двойного слоя границы. Небольшое скругление спектра для системы 9 мас. % ПММА–[0.503 М H_3PO_4–ДМФА], вероятно, обусловлено либо неоднородностями на границе электрод–электролит, либо незначительным вкладом в проводимость неосновных носителей заряда.

Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации фосфорной кислоты в гелях на основе ПММА с $M_w = 33 \times 10^4$ приведена на рис. 2.

Видно, что зависимость проводимости гелевых электролитов от содержания кислоты имеет экстремальный характер. Аналогичный вид зависимости наблюдался в работе [13] для электролитов на основе ПЭО, модифицированного полиметакрилатом, и растворов фосфорной кислоты в ДМФА. Появление максимума объясняется действием двух противоположно направленных факторов. С одной стороны, с повышением общей концентрации кислоты увеличивается концентрация заряженных частиц и, следовательно, должна возрастать электропроводность. С другой стороны, происходит увеличение вязкости системы, приводящее к снижению подвижности ионов.

Следует отметить, что электропроводность полимерных гелей выше электропроводности рас-

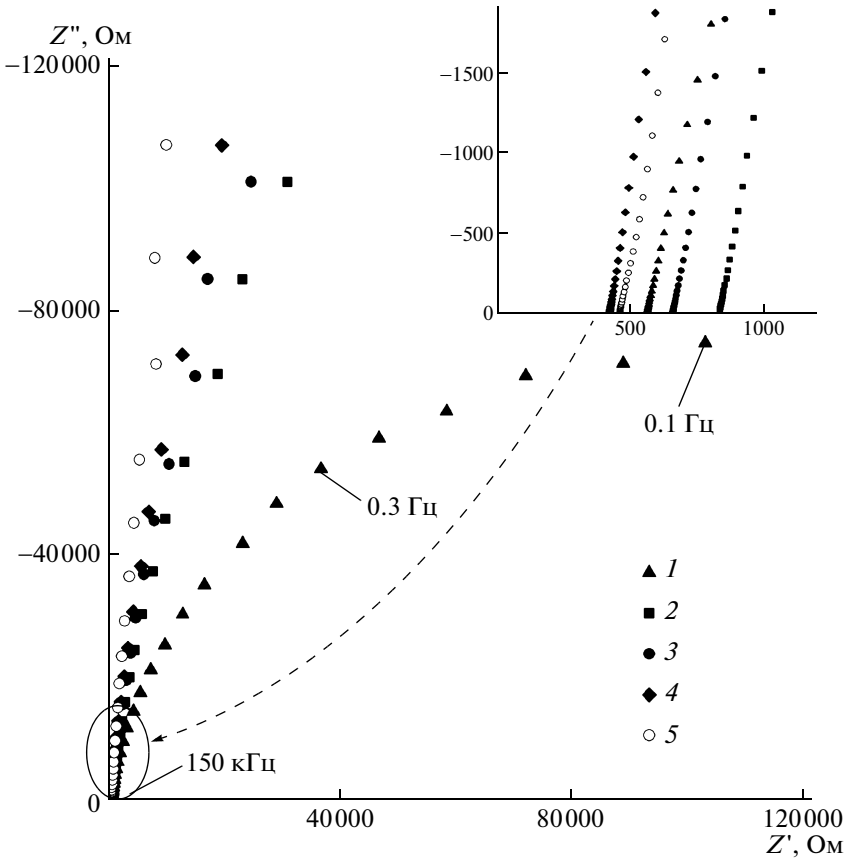


Рис. 1. Годографы импеданса для систем ~9 мас. % ПММА–[y H_3PO_4–ДМФА] с y = 0.503 (*1*), 0.334 (*2*), 0.398 (*3*), 0.600 (*4*) и 0.716 моль/л (*5*). T = 25°C.

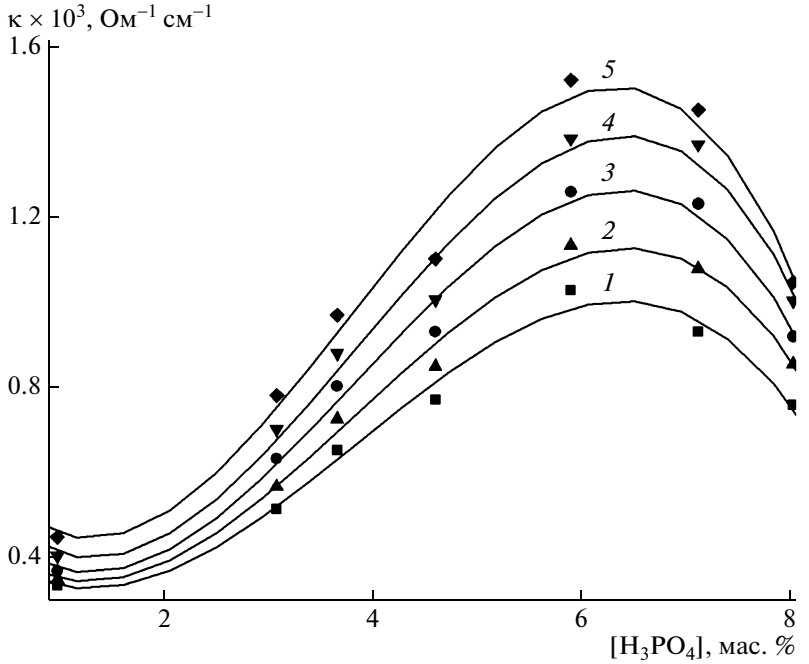


Рис. 2. Изотермы электропроводности гелевых электролитов с содержанием ПММА ~9 мас. % в зависимости от концентрации H_3PO_4 в геле. Концентрация H_3PO_4 в растворе ДМФА, используемом при приготовлении соответствующего геля, приведена в таблице. T = 25 (*1*), 35 (*2*), 45 (*3*), 55 (*4*) и 65°C (*5*).

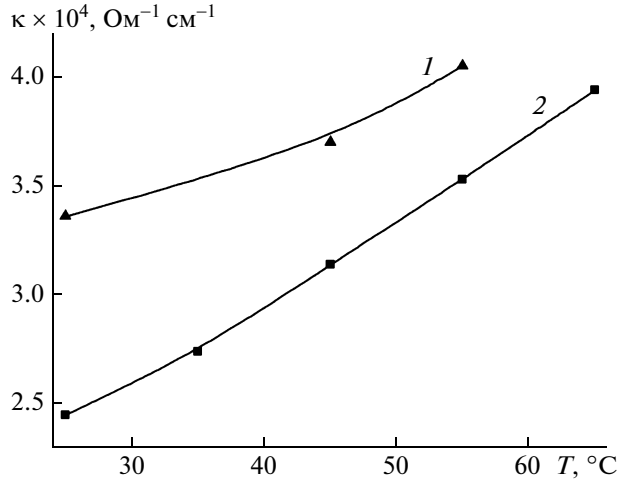


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости для гелевых электролитов 8.99 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА] (*1*) и 18.18 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА] (*2*).

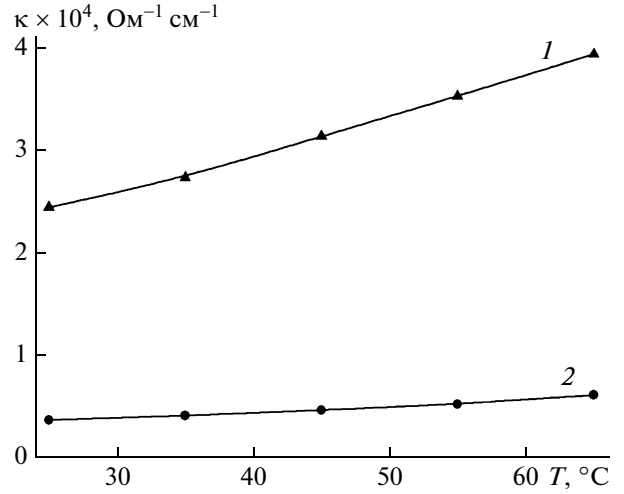


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости для гелевых электролитов, полученных из ПММА с M_w = $= 33 \times 10^4$ (*1*) и 12×10^4 (*2*). Содержание полимера 18.2 (*1*) и 20.0 мас. % (*2*). Концентрация H_3PO_4 0.1 моль/л.

творов кислоты в ДМФА, которые использовали при синтезе геля. Так, электропроводность 0.1 М раствора H_3PO_4 в ДМФА равна $1.11 \times$ $\times 10^{-5}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$, а удельная электропроводность геля, синтезированного из такого же раствора, содержащего 8.99 мас. % ПММА, составляет $0.34 \times$ $\times 10^{-3}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. В работе [14] было сделано предположение, что перенос протонов в разбавленных растворах фосфорной кислоты в ДМФА происходит по ион-миграционному механизму за счет протонированного растворителя. В связи с этим увеличение электропроводности в геле по сравнению с раствором, вероятно, связано с тем, что полимерная матрица может принимать участие в переносе заряда по гротгусовскому механизму, а также способствовать диссоциации кислоты. Аналогичные выводы об участии полимерной матрицы в процессе переноса протона были высказаны авторами работы [10] при изучении проводимости полимерного геля на основе глицидилметакрилата и раствора H_3PO_4 в ДМФА.

Согласно кинетической теории Эйринга, зависимость электропроводности от температуры можно выразить уравнением

$$\kappa = A\exp\left[-\frac{\Delta G_k^{\#}}{RT}\right] \quad (1)$$

Известно, что при транспортном (ион-миграционном) механизме подвижности ионов значения энергии активации электропроводности и вязкости близки между собой. Нами была измерена вязкость геля 6.98 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА] при 25–65°С и из этих данных рассчитана энергия активации вязкого течения ($\Delta G_\eta^{\#} = 27.1$ кДж/моль). Величина энергии активации электропроводности для геля близкого состава ($\Delta G_k^{\#} = 5.90$ кДж/моль) много меньше $\Delta G_\eta^{\#}$. Отсюда следует, что проводимость в геле осуществляется главным образом по гротгусовскому механизму.

На рис. 3 приведена температурная зависимость проводимости гелевых электролитов при различном содержании полимера. Как видно, увеличение концентрации ПММА в геле с 9 до 18 мас. % уменьшает удельную электропроводность к. Это согласуется с результатом, полученным в работе [3], где также наблюдалось снижение проводимости с ростом концентрации полимера до 10 мас. % в геле на основе ПММА и 1 М раствора салициловой кислоты в смеси растворителей этиленкарбонат–пропиленкарбонат. В то же время в работе [2] при исследовании гелевых электролитов на основе ПММА и 1 М раствора *о*- и *м*-нитробензойной кислот в смеси этиленкарбонат, пропиленкарбонат и ДМФА обнаружено экстремальное изменение удельной электропроводности с повышением концентрации ПММА в области 10–12 мас. %. По мнению авторов, добавление полимера в гель до концентрации ~ 10 мас. % вызывает увеличение плотности носителей заряда и, как следствие, рост проводимости. В области высоких концентраций ПММА вязкость системы повышается, что приводит к существенному снижению структурных флуктуаций полимерных цепочек и уменьшению подвижности свободных носителей заряда.

Температурная зависимость проводимости для гелей близкого состава, полученных из ПММА с разной ММ, представлена на рис. 4. Удельная электропроводность у геля на основе ПММА с

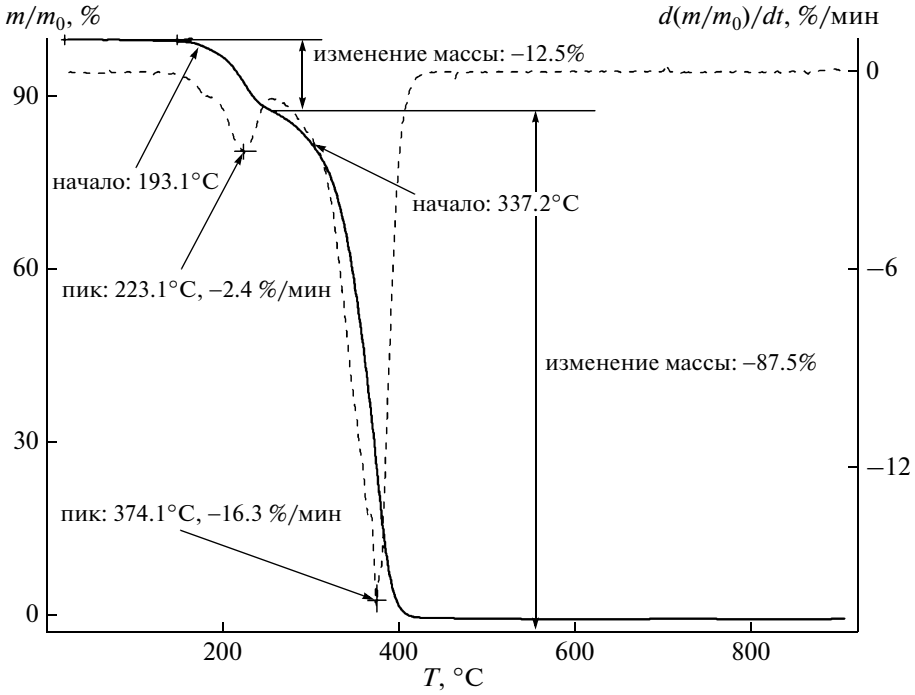


Рис. 5. Термогравиметрические кривые для ПММА. Здесь и на рис. 6 и 7 сплошная кривая отвечает m/m_0, а штриховая $d(m/m_0)/dt$.

$M_w = 33 \times 10^4$ в 5 раз выше, чем у электролита, приготовленного из ПММА с $M_w = 12 \times 10^4$. Увеличение электропроводности геля при росте ММ исходного полимера также может свидетельствовать об участии полимерной матрицы в процессе переноса протона.

Сравнение наших экспериментальных данных по электропроводности с литературными для электролитов на основе ПММА, допированного растворами салициловой кислоты в ДМФА, смесях этиленкарбонат–пропиленкарбонат и этиленкарбонат–пропиленкарбонат–ДМФА [3], растворами фосфорной кислоты в пропиленкарбонате [13] и растворами эфиров фосфорной кислоты в смеси пропиленкарбонат–ДМФА [7], показывает, что синтезированные нами гели обладают более высокой электропроводностью при всех изученных составах.

Термическая стабильность протонопроводящих гелевых электролитов на основе ПММА

Термическую стабильность протонопроводящих гелей чаще всего исследуют методом ТГА или с помощью комплексного подхода, сочетающего ТГА, ДСК и ИК-спектроскопию [15–19]. В настоящей работе проведен ТГА гелей на основе ПММА с $M_w = 33 \times 10^4$ при содержании полимера в геле 6.98 и 18.18 мас. %.

Согласно результатам ТГА (рис. 5), исходный полимер имеет две ступени термической деструкции. Деполимеризация полимеров, подобных ПММА, объясняется снижением прочности связей С–С в главной цепи и энергии активации деполимеризации вследствие взаимодействия функциональных боковых групп. Первая ступень, согласно дифференциальной кривой ТГА, соответствует температуре 223.1°C и сопровождается уменьшением массы, равным 12.5% от массы образца. Вторая ступень деструкции полимера начинается при 337.2°C (интегральная кривая) и приводит к окончательной потере массы. Процесс термической деструкции основной цепи полимера приходится на температуру 374.1°C (дифференциальная кривая ТГА). Прекращение изменения массы при ~400°C свидетельствует об окончательной деструкции фрагментов полимера.

При анализе термогравиметрической кривой протонопроводящего гелевого электролита с содержанием ПММА 6.98 мас. % было обнаружено, что первая ступень убыли массы, согласно дифференциальной кривой ТГА, приходится на температуру 163.6°C (рис. 6). Это может быть обусловлено удалением несвязанного растворителя из образца. На данной ступени происходит основная потеря массы, которая составляет 92.5%.

Отличие в термическом поведении системы, полученной после удаления растворителя, от исходного ПММА заключается в том, что первона-

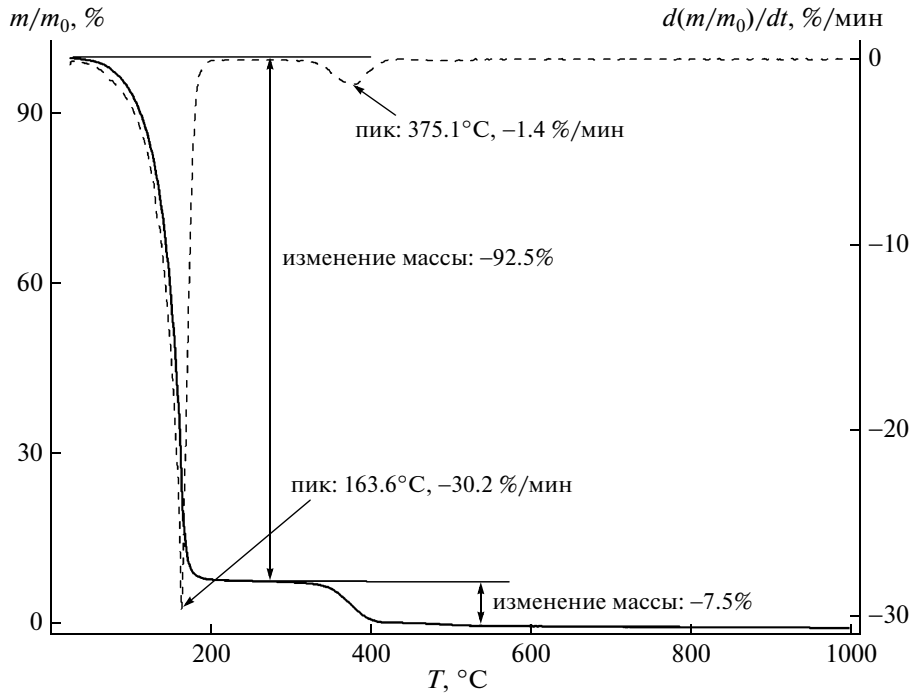


Рис. 6. Термогравиметрическая кривая для протонопроводящего гелевого электролита 6.98 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА].

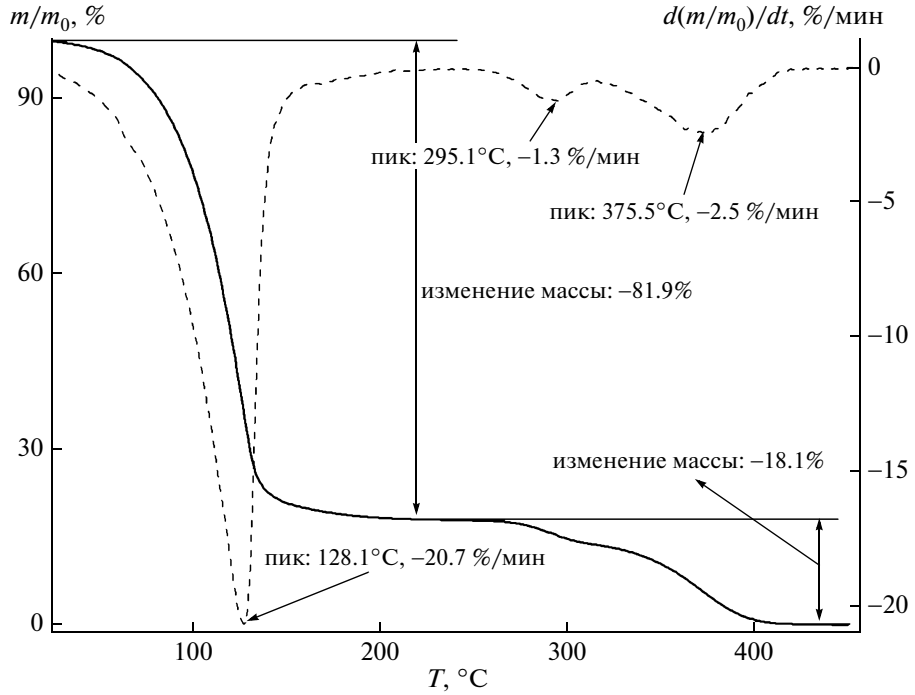


Рис. 7. Термогравиметрическая кривая для протонопроводящего гелевого электролита 18.18 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА].

чальной деструкции полимера при 223.1°C не наблюдается. Окончательная деструкция образца начинается при 375.1°C (дифференциальная кривая) и заканчивается при ~420°C.

Для геля с большим содержанием полимера (18.18 мас. %) термическая деструкция характеризуется тремя ступенями (рис. 7). Как следует из рисунка (дифференциальная кривая), первая сту-

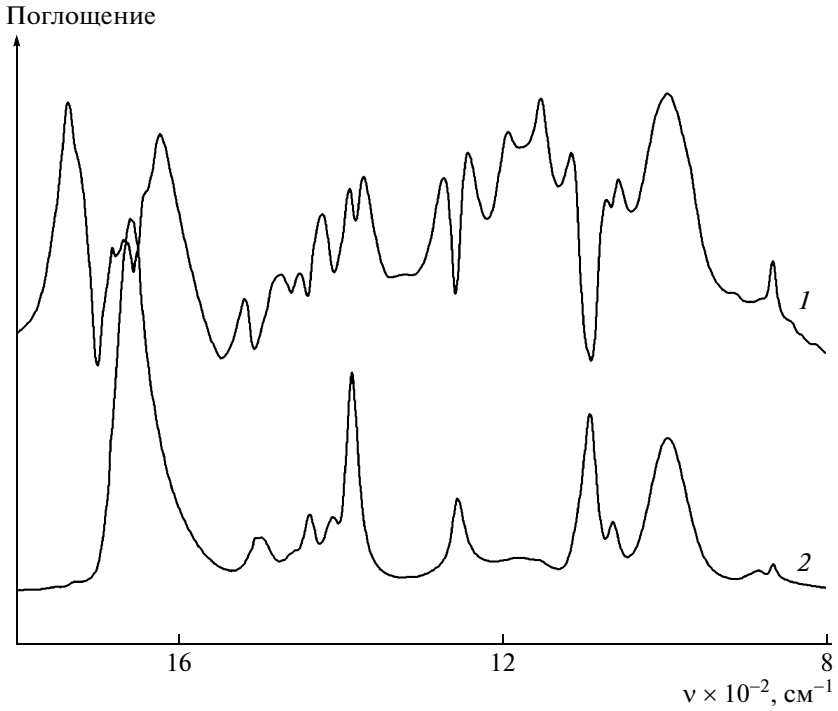


Рис. 8. ИК-спектры геля 6.98 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА] (*1*) и раствора 0.1М H_3PO_4–ДМФА (*2*).

пень убыли массы наблюдается при 128.1°C и связана также с удалением несвязанного растворителя из образца. Вторая ступень деструкции происходит при 295.1°C, что на 70°C превышает температуру первой ступени деструкции исходного полимера. Увеличение концентрации полимера приводит, с одной стороны, к восстановлению первой ступени деструкции полимера вследствие усиления взаимодействия между боковыми группами цепи; с другой стороны, появление специфических межмолекулярных взаимодействий между молекулами электролита и полимера определяет повышение характерной для ПММА температуры первой ступени разложения. Третья ступень, соответствующая полному распаду полимера, приходится на температуру 375.5°C.

Таким образом, увеличение содержания полимера в геле изменяет термическое поведение полученных образцов.

Исследование структуры гелевых электролитов методом ИК-спектроскопии

На рис. 8 представлены ИК-спектры бинарной смеси 0.1 М H_3PO_4–ДМФА и полимерного геля, полученного из данной смеси при содержании ПММА 6.98 мас. % ($M_w = 33 \times 10^4$). Видно, что полосы характеристических колебаний карбонильных групп, лежащие в области 1550–1800 $см^{-1}$, являются асимметричными как для полимера, так и для ДМФА. Поскольку в этих системах специфические межмолекулярные взаимодействия (водородная связь) могут быть как между кислотой и растворителем, так и между кислотой и полимерной матрицей, мы разложили соответствующие фрагменты спектров на гауссовы составляющие (рис. 9).

Суммарные пики ν(C=O) для ДМФА в бинарном растворителе и карбонильной группы полимера в геле раскладываются на два вклада, а для ДМФА в геле – на три. Во всех приведенных спектрах наблюдаются низкочастотные полосы, обусловленные образованием водородных связей с кислотой. Сдвиг этих полос относительно характеристической частоты колебаний C=O, не участвующей в образовании H-связи, для ДМФА составляет 23 $см^{-1}$ в растворе (рис. 9*а*) и 33 $см^{-1}$ в геле (рис. 9*б*), а для полимера в геле – 15 $см^{-1}$ (рис. 9*в*).

Кроме того, можно отметить, что полоса ν(C=O) молекулы ДМФА в геле (рис. 9*б*) смещена в низкочастотную область на 35 $см^{-1}$ по сравнению с ее положением в растворе с фосфорной кислотой (рис. 9*а*). Подобный результат был получен в работе [4] при изучении гелей на основе ПММА, допированного растворами салициловой или бензойной кислот в смеси этиленкарбоната, пропиленкарбоната и ДМФА, а также в работе [10] для гелей на основе глицидилметакрилата, допированного раствором фосфорной кислоты в ДМФА.

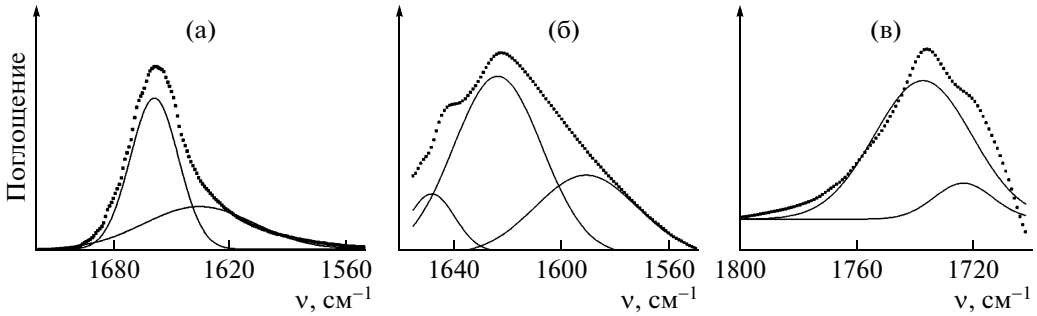


Рис. 9. Характеристическая частота C=O колебаний ДМФА в растворе 0.1 М H_3PO_4–ДМФА (а), ДМФА в геле 6.98 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА] (б) и ПММА в геле 6.98 мас. % ПММА–[0.1 М H_3PO_4–ДМФА] (в).

Таким образом, в настоящей работе получены протонопроводящие гелевые электролиты с более высокой электропроводностью, чем у представленных в литературе гелей на основе ПММА, допированного другими кислотами и фосфорной кислотой в других растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Svanberg C., Pyckhout-Hintzen W., Borjesson L.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 20. P. 4153.
2. *Sekhon S.S., Arora N., Chandra S.* // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 5. P. 915.
3. *Sekhon S.S., Arora N., Singh H.P.* // Solid State Ionics. 2003. V. 160. № 3–4. P. 301.
4. *Ericson H., Svanberg C., Brodin A., Grillone A.M., Panero S., Scrosati B., Jacobsson P.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 8–9. P. 1409.
5. *Chandra S., Sekhon S.S., Srivastava R., Arora N.* // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 609.
6. *Othman L., Chew K.W., Osman Z.* // Ionics. 2007. V. 13. № 5. P. 337.
7. *Zukowska G., Wieczorek W., Kedzierski M., Florjanczyk Z.* // Solid State Ionics. 2001. V. 144. № 1–2. P. 163.
8. *Choi Nam-Soon, Park Jung-Ki* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 10–11. P. 1453.
9. *Рыжов В.А., Берштейн В.А.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 10. С. 1901.
10. *Raducha D., Wieczorek W., Florjanczyk Z., Stevens J.R.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 51. P. 20126.
11. *Серенсон У., Кемпбел Т.* Препаративные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. *Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Куренков В.Ф.* Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд. / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990.
13. *Qiao J., Yoshimoto N., Ishikawa M., Morita M.* // Solid State Ionics. 2003. V. 156. № 3–4. P. 415.
14. Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы. Сб. науч. тр. / Под ред. А.Г. Захарова. Иваново: Институт химии растворов РАН, 2006.
15. *Zukowska G., Rogowska M., Weczkowska E., Wieczorek W.* // Solid State Ionics. 1999. V. 119. № 1–4. P. 289.
16. *Zukowska G., Rogowska M., Wojda A., Zygadlo-Monikowska E., Florjanczyk Z., Wieczorek W.* // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 1205.
17. *Tadanaga K., Yoshida H., Matsuda A., Minami T., Tatsumisago M.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 9. P. 1910.
18. *Kawahara M., Morita J., Rikukawa M., Sanui K., Ogata N.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 8–9. P. 1395.
19. *Tsuruhara K., Rikukawa M., Sanui K., Ogata N., Nagasaki Y., Kato M.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 8–9. P. 1391.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 54–59

БИОПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+13)

АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МУЛЬТИСЛОЯХ

© 2011 г. А. С. Малинин, А. А. Рахнянская, А. В. Бачева, А. А. Ярославов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова.
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 09.02.2010 г.
Принята в печать 19.05.2010 г.

Методом мультислойной адсорбции полиэлектролитов на поверхность боросиликатных стеклянных микросфер осуществлена иммобилизация α-химотрипсина. Показано, что фермент адсорбируется как на положительно, так и на отрицательно заряженной поверхности, частично сохраняя свою активность по сравнению с его активностью в растворе. Активность фермента зависит от количества полиэлектролитных слоев, предварительно адсорбированных на стеклянные микросферы, а также заряда поверхности. α-Химотрипсин, адсорбированный на отрицательно заряженной поверхности, в 4 раза более активен, чем на положительной.

Иммобилизация ферментов на неорганических и полимерных матрицах широко используется для проведения различных биотехнологических процессов. Такой прием позволяет пространственно разделить фермент и субстрат/продукт и одновременно сохранить высокий уровень каталитической активности фермента [1]. Разработанный в последнее десятилетие метод модификации поверхности путем послойного нанесения полиэлектролитов противоположного знака заряда позволяет в широких пределах менять физико-химические свойства носителя – его толщину, заряд, гидрофильно-гидрофобный баланс и т.д. [2]. Такие мультислойные покрытия со встроенными в них функциональными элементами (наночастицами, ферментами, красителями и т.п.) могут найти применение в микроэлектронике, оптике, биотехнологии, биоаналитике [3].

В настоящей работе мы описываем иммобилизацию протеолитического фермента α-химотрипсина (**ХТ**) на боросиликатных стеклянных микросферах (**БСМ**) диаметром 5 мкм. Применение стандартных процедур позволило создавать на поверхности этих частиц ионогенные группы [4], которые использовали для последующего формирования полимерного мультислоя по методу послойного нанесения полиэлектролитов. Основное внимание было уделено влиянию заряда и толщины мультислойного покрытия на функциональные свойства иммобилизованного фермента.

E-mail: andrmalinin@gmail.ru (Малинин Андрей Сергеевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения БСМ с анионными группами на поверхности БСМ(–) использовали следующую процедуру. 200 мг БСМ со средним диаметром 4.9 ± 0.5 мкм (рис. 1) производства фирмы “Duke Scientific Corporation” помещали в стеклянную посуду с завинчивавшейся пластиковой крышкой и добавляли смесь 2 мл концентрированной серной кислоты и 2 мл 30%-ного раствора пероксида водорода. Спустя сутки надосадочную жидкость сливали, осевшие БСМ несколько раз промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции супернатанта и сушили в нагревательном шкафу при 110°C. Количество по-

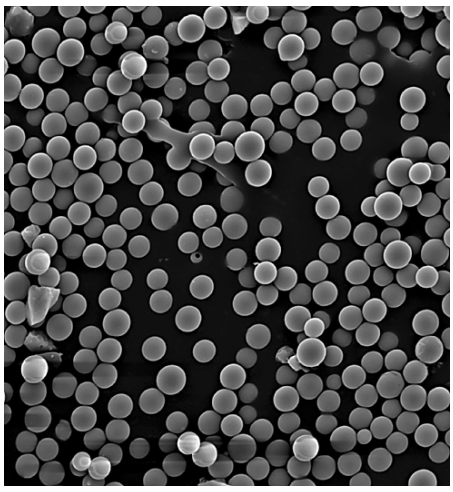


Рис. 1. Микрофотография борсиликатных стеклянных микросфер, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

верхностных силанольных групп, полученных по реакции

$$-Si-O-Si- \xrightarrow{H_2O_2, H_2SO_4} \equiv Si-OH,$$

определяли методом кондуктометрического титрования [5]. Было найдено, что на поверхности каждой анионной микросферы располагалось 2.5×10^8 силанольных групп или 3 силанольные группы на 1 нм^2 поверхности БСМ(–).

Для получения микросфер с катионными группами [БСМ(+)] на поверхности к 2 г БСМ добавляли 2 мл 4%-ного раствора 3-аминопропилтриэтоксисилана в абсолютном толуоле. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение суток, после чего микросферы промывали абсолютным толуолом и сушили до постоянной массы. Аминопропильные группы на поверхности получались по следующей реакции

$$\equiv Si-OH + H_2N-(CH_2)_3-Si(OEt)_3 \xrightarrow{PhMe_{abs}}$$
$$\rightarrow \equiv Si-O-Si(OEt)_2-(CH_2)_3-NH_2 + EtOH$$

Их количество было определено методом потенциометрического титрования [5]. Было установлено, что на поверхности каждой катионной микросферы располагалось 2.2×10^8 аминогрупп или 3 аминогруппы на 1 нм^2 поверхности БСМ(+).

Катионный полимер (**КП**) синтезировали алкилированием поли-4-винилпиридина ("Aldrich") со степенью полимеризации 600 бромистым этилом по методике [6]. По данным ИК-спектроскопии, степень кватернизации составила 94%. Использовали анионные полимеры, полиакриловую кислоту (**ПАК**) со степенью полимеризации 1100 ("Aldrich") и полистиролсульфокислоту (**ПССК**) со степенью полимеризации 340 ("Aldrich"), а также ХТ из бычьей печени ("Sigma"). Концентрация КП приведена в молях катионных (кватернизованных) звеньев в литре раствора, концентрация анионных полимеров – в молях звеньев в литре раствора, концентрация ХТ – в миллиграммах в миллилитре раствора. Флуоресцентно меченную полиакриловую кислоту (**Ф-ПАК**) получали конденсацией с флуоресцеин изотиоцианатом ("Sigma"), который предварительно был модифицирован этилендиамином [7].

Для измерения количества КП, ПССК и Ф-ПАК, не связавшихся с микросферами, использовали следующую процедуру. Смеси веществ с суспензией микросфер в 10^{-2} М боратном буфере с pH 9.2 центрифугировали на центрифуге Galaxy Mini ("VWR International") в течение 3 мин со скоростью 6000 об/мин. Осадки отделяли, и в супернатанте определяли оптическую плотность при $\lambda = 257$ нм (для КП и ПССК) или интенсивность флуоресценции при $\lambda_{фл} = 515$ нм ($\lambda_{возб} = 493$ нм) (для Ф-ПАК). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре "Ultraspec 1100 pro" ("Shimadzu"), интенсивность флуоресценции – на спектрофлуориметре "F-4000" ("Hitachi").

Количество фермента ХТ, не связавшегося с микросферами, измеряли методом флуориметрии при $\lambda_{фл} = 345$ нм ($\lambda_{возб} = 280$ нм). Адсорбцию ХТ на положительно заряженные поверхности проводили в 10^{-2} М боратном буфере с pH 9.2, а на отрицательно заряженные поверхности – в 10^{-2} М цитратном буфере с pH 5.5.

Каталитическую активность ХТ определяли спектрофотометрически, измеряя скорость гидролиза специфического субстрата – *п*-нитроанилид пироглутамил-фенилаланина по накоплению в растворе *п*-нитроанилина при $\lambda = 410$ нм. Активность адсорбированного на микросферах фермента приведена относительно активности нативного фермента в объеме раствора, которую принимали за 100%.

Микрофотографии исходных БСМ и БСМ, модифицированных полиэлектролитами, получали на просвечивающем электронном микроскопе "LEO912 AB OMEGA" ("Carl Zeiss") и сканирующем электронном микроскопе "Eiko IB-3" ("Hitachi").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цель настоящей работы – исследование каталитических свойств (активности) ХТ, иммобилизованного на поверхности твердого субстрата (силикатных микросфер) и на мультислое нанометровой толщины, создаваемом адсорбированными противоположно заряженными полиэлектролитами. Связывание ХТ с микросферами контролировали, измеряя его концентрацию в супернатанте после отделения частиц с адсорбированным ферментом.

Мы начали с исследования адсорбции ХТ на поверхности анионных и катионных БСМ, синтез которых описан в Экспериментальной части. Изоионная точка фермента pI = 8.4–8.6 [8]. Из литературы известно, что эффективность адсорбции белковых глобул повышается в том случае, если заряды поверхности и глобулы противолжны по знаку [9]. Поэтому связывание ХТ с анионными микросферами было исследовано при pH 9.2, когда молекулы фермента были заряжены положительно; его связывание с катионными микросферами изучали при pH 5.5, когда молекулы фермента приобретали отрицательный заряд. Такой подход к иммобилизации ХТ (придание белковым глобулам заряда, противоположного по знаку заряду поверхности) применяли для всех изученных в работе систем.

Результаты адсорбционнных экспериментов для ХТ и исходных анионных и катитонных микросфер представлены на рис. 2 в координатах

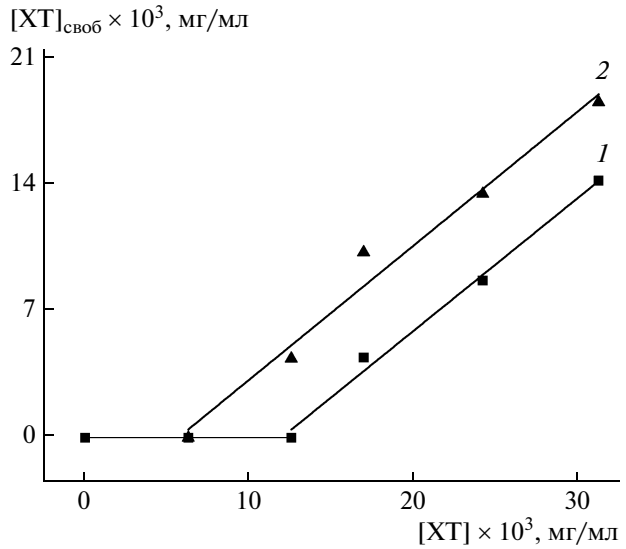


Рис. 2. Зависимость концентрации ХТ, не связанного с БСМ(–) (*1*) и БСМ(+) (*2*), от общей концентрации ХТ в системе: *1* – 64.5 мг микросфер; 2 мл 10^{-2} М цитратного буфера, pH 5.5; *2* – 2 мл 10^{-2} М боратного буфера, pH 9.2.

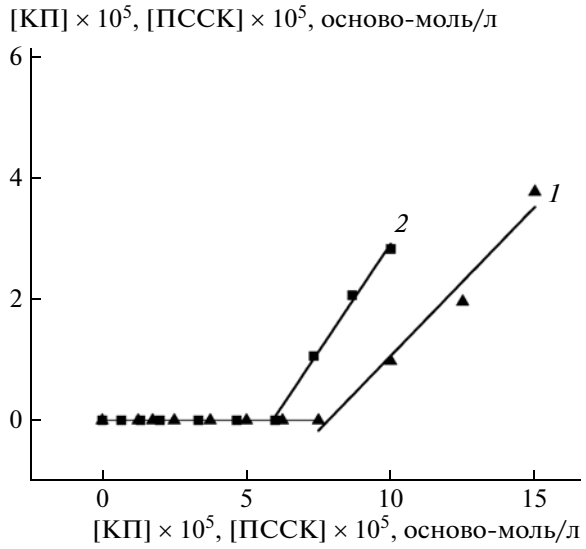


Рис. 3. Зависимость концентрации полимера, не связанного с микросферами, от общей концентрации полимера в системе. БСМ(–)–КП (*1*) и БСМ(+)–ПССК (*2*). 30 мг микросфер, 2 мл 10^{-2} М боратного буфера, pH 9.2.

концентрация свободного фермента ([ХТ]$_{своб}$)–общая концентрация фермента в системе ([ХТ]). В обоих случаях фермент полностью связывался с микросферами вплоть до некоторой концентрации [ХТ]$_{макс}$. При больших концентрациях фермент начинал накапливаться в растворе. Как следует из рисунка, концентрация фермента, при которой достигалось предельное заполнение анионных микросфер (кривая *1*), был в ~2 раза выше соответствующего показателя для катионных БСМ (кривая *2*).

Каталитическая активность адсорбированного ХТ оказалась выше для анионных БСМ, чем для катионных, хотя в обоих случаях была заметно ниже активности ХТ в растворе: лишь 5% для БСМ(–) и меньше 1% для БСМ(+) по сравнению с ХТ в фосфатном буферном растворе (результаты приведены после нормирования на одинаковое количество фермента).

Мы ожидали, что активность фермента будет сохраняться в большей степени при его иммобилизации на "мягкой" поверхности – полимерном мультислое. В качестве первого шага на поверхности микросфер были адсорбированы полиэлектролиты: катионный КП на БСМ(–) и анионный ПССК на БСМ(+). За связыванием полимеров следили, отделяя микросферы с адсорбированными полимерами и определяя концентрацию несвязанных полимеров в супернатантах (рис. 3). КП количественно адсорбировался на поверхности БСМ(–) в области [КП] ≤ ≤ 7.5 × 10^{-5} моль/л. Комплекс предельного состава мы будем обозначать БСМ(–)//КП. Что касается ПССК, для нее количественное связывание с БСМ(+) наблюдалось в области [ПССК] ≤ 6 × 10^{-5} моль/л с соотвествующим комплексом предельного состава БСМ(+)//ПССК. Из данных рис. 3 можно рассчитать предельное количество заряженных групп, которые приносит на поверхность микросферы адсорбированный полимер: 5.5 × 10^8 для КП, связанного с БСМ(–), и 3.7 × 10^8 для ПССК, связанной с БСМ(+). Напомним, что каждая частица БСМ(–) несла на своей поверхности 5 × 10^8 анионных силанольных групп, а каждая частица БСМ(+) 2.2 × 10^8 катионных аминогрупп (см. Экспериментальную часть). Таким образом, для модифицированных частиц БСМ(–)//КП количество кватернизованных групп КП превышало количество исходных силанольных групп в (5.5 × × 10^8) : (2.5 × 10^8) = 2.2 раза; для модифицированных частиц БСМ(+)//ПССК превышение сульфогрупп ПССК над исходными аминогруппами составляло (3.7 × 10^8) : (2.2 × 10^8) = 1.7 раза. Эти оценки свидетельствуют о том, что адсорбция предельного количества КП приводила не только к нейтрализации исходного заряда силанольных групп БСМ(–), но и к возникновению на поверхности частиц положительного заряда вследствие адсорбции избыточного количества катионных макромолекул. Аналогично адсорбция предельного количества ПССК сопровождалась появлением отрицательного заряда на поверхности БСМ(+).

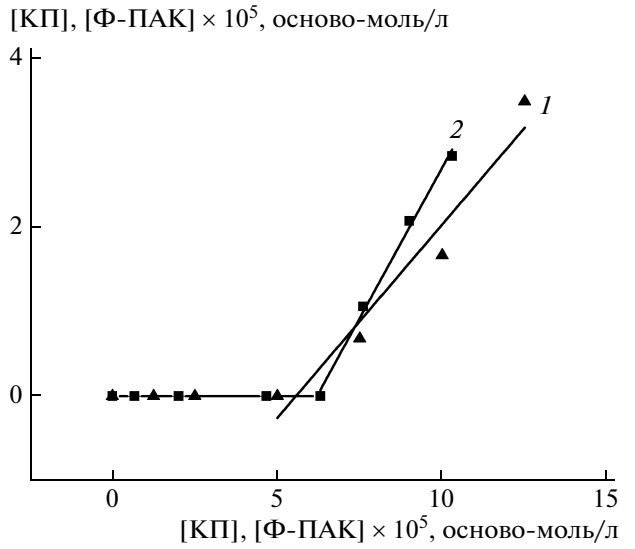


Рис. 4. Зависимость концентрации полимера, не связанного с микросферами, от общей концентрации полимера в системе. БСМ(–)//КП–Ф-ПАК (*1*) и БСМ(+)//ПССК – КП (*2*). 30 мг микросфер, 2 мл 10^{-2} М боратного буфера, pH 9.2.

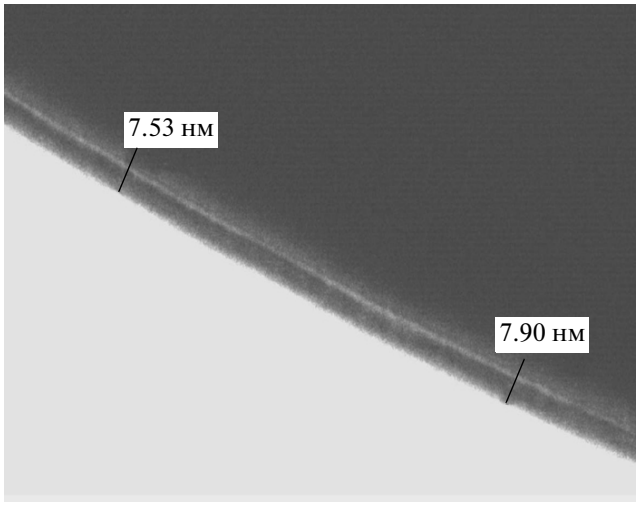


Рис. 5. Электронная микрофотография поверхности частицы состава БСМ(–)//КП//ПАК.

Причина этого заключается в следующем. Известно, что адсорбция гибкоцепных полиэлектролитов (к числу которых относятся КП и ПАК) сопровождается формированием экспонированных в водную фазу "петель" и "хвостов", в которых накапливается избыточный заряд: положительный при адсорбции катионных полимеров и отрицательный при адсорбции анионных. При больших (предельных) степенях заполнения поверхности адсорбированными макромолекулами это приводит к ее перезарядке [10]. Наличие нескомпенсированного заряда позволяет адсорбировать на такой поверхности полиэлектролит противоположного по знаку заряда, что снова вызывает инверсию знака поверхностного заряда частицы [11].

Следуя такому подходу, мы оценили способность катионных частиц БСМ(–)//КП адсорбировать анионный полимер. Эксперимент проводили по схеме, описанной выше для связывания КП на анионных БСМ(–) с той лишь разницей, что в качестве добавляемого к микросферам полиэлектролита использовали Ф-ПАК, ковалентно меченную флуоресцентной меткой (см. Экспериментальную часть). Полученные результаты свидетельствовали о полном связывании полианиона в интервале [Ф-ПАК] $\leq 5.6 \times 10^{-5}$ моль/л (рис. 4, кривая *1*), т.е. о формировании частиц БСМ(–)//КП//Ф-ПАК с отрицательно заряженным внешним (обращенным в водную фазу) слоем.

Аналогичным образом было показано, что анионные частицы БСМ(+)//ПССК способны адсорбировать катионный полимер. Эффективность связывания катионного КП представлена кривой *2* на рис. 4. В данном случае полное связывание поликатиона наблюдалось вплоть до концентрации КП, равной 6×10^{-5} моль/л, что приводило к формированию положительно заряженных частиц БСМ(+)//ПССК//КП.

На микрофотографии частиц БСМ(–)// КП//ПАК, полученной с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5), хорошо виден менее плотный наружный слой, образованный последовательной адсорбцией катионного (КП) и анионного (ПАК) полимеров. Толщина этого бислоя (7.53–7.90 нм) хорошо коррелирует с литературными данными о толщине слоев, создаваемых на твердых поверхностях парой адсорбированных противоположно заряженных полиэлектролитов [12]. Похожая картина наблюдалась и для частиц БСМ(+)//ПССК//КП (данные не приведены).

Показано, что описанная выше процедура (чередующаяся адсорбция катионного и анионного полимера) может быть повторена многократно, в результате чего на поверхности частиц формируется стабильное полимерное покрытие (мультислой), толщина которого практически линейно увеличивается с количеством адсорбированных полимерных слоев [13]. Мы воспользовались этой процедурой для формирования мультислоев с чередованием катионного (КП) и анионного (ПАК) полимеров. Последовательность нанесения полимеров и знак заряда последнего (обращенного к водному раствору) слоя представлены в таблице. Микросферы с адсорбированными полимерами объединены в две группы с отрицательным и положительным зарядом внешнего слоя. Такая классификация позволяет проследить вли-

Строение и каталитические свойства мультислоев с иммобилизованным ХТ

Образец, №	Комплекс	Заряд	Количество адсорбированных глобул ХТ* $N \times 10^{-4}$	Активность адсорбированного ХТ**
1	БСМ(–)	–	9.3	0.05
2	БСМ(+)//ПССК	–	9.8	0.18
3	БСМ(+)//ПССК//КП//ПАК	–	9.5	0.42
4	БСМ(+)//ПССК//(КП//ПАК)$_2$	–	9.6	0.44
5	БСМ(+)	+	4.6	>0.01
6	БСМ(–)//КП	+	5.2	0.3
7	БСМ(–)//КП//ПАК//КП	+	5.4	0.16
8	БСМ(–)//КП//(ПАК//КП)$_2$	+	5.5	0.15

* В расчете на одну микросферу.
** Доля от активности ХТ в цитратном (для образцов 1–4) и боратном буфере (для образцов 5–8).

яние количества промежуточных слоев (фактически толщины покрытия) на активность фермента, иммобилизованного на внешнем полимерном слое.

ХТ был иммобилизован на поверхности микросфер с адсорбированными полиэлектролитами аналогично тому, как это было сделано для исходных микросфер БСМ(–) и БСМ(+). Количество иммобилизованных глобул ХТ, приходящихся на одну микросферу, и относительная активность иммобилизованного фермента приведены в таблице.

Видно, что фермент в большем количестве связывался с анионными (т.е. отрицательно заряженными в условиях эксперимента) поверхностями, чем с катионными (положительно заряженными). Это различие составляло 1.7–2.0 раза. Причина повышенной емкости анионных микросфер по отношению к ферменту могла заключаться в следующем. Мы упоминали о том, что связывание ХТ, белка с pI = 8.6–8.8, на анионных микросферах проводили в буфере с pH 5.5. В таких условиях белковые глобулы несли заметный положительный заряд и могли эффективно адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности. Для связывания фермента на катионных микросферах был использован буфер с pH 9.2, в котором белковые глобулы были слабо отрицательны (практически нейтральны). Это могло приводить к понижению эффективности адсорбции белка, т.е. к уменьшению количества адсорбированных глобул по сравнению с результатами экспериментов с использованием анионных микросфер.

Вместе с тем активность фермента, иммобилизованного на анионной поверхности, была в несколько раз выше активности фермента, покрывавшего катионную поверхность (после нормировки на одинаковое количество иммобилизованного белка). Из литературных данных известно о дезактивирующем влиянии положительно заряженной поверхности на адсорбированные ферменты, которое обычно связывают с конформационными перестройками в адсорбированных макромолекулах [14]. По-видимому, аналогичный эффект наблюдался в случае иммобилизации ХТ на катионных частицах: исходных БСМ(+) и микросферах, внешний слой которых был представлен адсорбированными макромолекулами КП (таблица, образцы 6–8).

Активность иммобилизованного ХТ существенно зависела от количества полиэлектролитных слоев, нанесенных на поверхность микросфер. Выше отмечалось, что фермент, иммобилизованный на поверхность исходных (немодифицированных полимерами) анионных БСМ(–) сохранял 5% своей каталитической активности (образец 1). Иммобилизация ХТ на один слой полианиона повышала его активность до 18% (образец 2), иммобилизация на три слоя (полианион/поликатион/полианион) сохраняла 42% ферментативной активности (образец 3). Дальнейшее увеличение количества полимерных слоев (толщины полиэлектролитной прослойки) не оказывало заметного влияния на активность ХТ (образец 4). Таким образом, трехслойное полиэлектролитное покрытие с анионным полимером на внешнем слое обеспечивало эффективную иммобилизацию фермента и высокий уровень его каталитической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В., Мартинек К., Можаев В.В., Хмельницкий Ю.Л.* Иммобилизованные ферменты. М.: Высшая школа, 1987.
2. Multilayer Thin Films / Ed. by G. Decher, J.B. Schlenoff. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

3. *Decher G., Eckle M., Schmitt J., Struth B.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1998. V. 3. № 1. P. 32.
4. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичикина. М.: Физматлит, 2003.
5. *Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галева Н.А., Сеневератне Дж. Б.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
6. *Fuoss R.M., Strauss U.P.* // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 2. P. 246.
7. *Rypac F., Drobnik J., Kalal J.* // Anal. Biochem. 1980. V. 104. № 1. P. 141.
8. Enzymes of Molecular Biology / Ed. by M.M. Burrell. Totowa: Humana Press, 1993. V. 16. P. 277.
9. *Lewis D., Whateley T.L.* // Biomaterials. 1988. V. 9. № 1. P. 71.
10. *Borisov O., Zhulina E., Birhstein T.* // J. Phys. II. 1994. V. 4. № 6. P. 913.
11. *Decher G.* // Science. 1997. V. 277. № 5330. P. 1232.
12. *Harris J. J., Bruening M.L.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 4. P. 2006.
13. *Plech A., Salditt T., Munster C., Peisl J.* // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 223. № 1. P.74.
14. *Zoungrana T., Findenegg G.H., Norde W.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 190. № 2. P. 437.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 60–69

БИОПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.995.12

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ХИТОЗАН И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТНЫМ АНИОНОМ[1]

© 2011 г. М. Ю. Горшкова*, И. Ф. Волкова*, С. Г. Алексеева, Н. Н. Молоткова**, Е. Е. Скорикова***, В. А. Изумрудов******

**Учреждение Российской академии наук*
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29
*** Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова*
111024 Москва, Перовский пр., 35
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
*Институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского*** и Химический факультет*****
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 29.03.2010 г.
Принята в печать 12.08.2010 г.

Взаимодействием хитозана с глицидилтриметиламмоний хлоридом осуществлено селективное алкилирование первичных аминогрупп полисахарида с одновременным введением в каждое алкилированное звено кватернизованной аминогруппы, что обеспечивает положительный заряд и растворимость полимера во всем диапазоне pH. Структура модифицированного хитозана подтверждена методами ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР и ПМР. Данные потенциометрического титрования растворов исходного полисахарида, его модифицированного производного и их смесей с полистиролсульфонатным анионом, а также результаты измерения ζ-потенциала и турбидиметрическое титрование смесей полимеров выявили способность вторичной аминогруппы модифицированного хитозана, связанного в комплекс, протонироваться в слабо кислых средах, что представляет особый интерес для разработки биосовместимых и биодеградируемых средств доставки генетического материала и лекарственных веществ в клетки.

ВВЕДЕНИЕ

Хитозан представляет собой продукт деацетилирования полисахарида хитина – одного из наиболее распространенных биополимеров, источники сырья которого практически неограниченны и возобновляемы. Хитозан отличается высокой биосовместимостью [1], биодеградируемостью [2] и широким спектром биологической активности. Помимо традиционного использования в фармацевтике и пищевой промышленности в виде гелей и пленок [3–5] хитозан в последнее время все активнее привлекается для решения задачи доставки в клетки биологически активных веществ, в том числе пептидов [6] и генетического материала [7]. Возможность применения хитозана в качестве носителя во многом определяется наличием первичных аминогрупп в цепи, которые при физиологических значениях pH частично ионизованы. Однако практическому использованию препятствует нерастворимость хитозана в подавляющем большинстве органических растворителей и весьма ограниченная растворимость в водно-солевых средах при физиологических условиях. Первое из указанных обстоятельств делает проблематичными переработку и химическую модификацию хитозана в гомогенных системах, а второе затрудняет его использование в средах, благоприятных для функционирования биополимеров.

Проблема разработки универсального метода получения однородного по структуре, высокозаряженного и хорошо растворимого хитозана становится все более актуальной ввиду необходимости использования этого полисахарида для фундаментальных исследований и решения важных практических задач. Предложенные многочисленные способы улучшения растворимости полисахарида в водных средах имеют существенные недостатки. Так, изменением степени деацетилирования исходного хитина или снижением ММ хитозана [8] можно несколько повысить его растворимость, но при этом уменьшается количество

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00019-а).

E-mail: mgor@ips.ac.ru (Горшкова Марина Юрьевна).

заряженных групп в цепи, что отрицательно влияет на собственную биологическую активность, затрудняет получение конъюгатов хитозана с биологически активными веществами и дестабилизирует полиэлектролитные комплексы на его основе. Модификация хитозана полимерными или низкомолекулярными лигандами [9–11] также приводит к снижению количества аминогрупп в цепях.

Производные хитозана, растворимые во всем диапазоне pH, получают алкилированием его первичных аминогрупп [12, 13]. Реакцию проводят в органических растворителях или в водно-органических смесях при достаточно высоких температурах (60–90°C). Гетерогенность систем и повышенные температуры приводят к образованию продуктов, отличающихся композиционной неоднородностью и невысокими ММ, а параллельное протекание реакции метилирования по кислороду ухудшает их растворимость [14, 15]. Триметилхитозан без побочных О-метилированных производных получали алкилированием хитозана в гомогенных условиях в присутствии гидроксида натрия, используя специально подобранный растворитель, представляющий собой смесь ДМФА и воды [16]. Сравнительно высокий выход продукта удавалось достичь последовательным повторением процесса обработки (несколькими циклами по 48 ч). Сократить время алкилирования нагреванием смеси не представлялось возможным, поскольку при повышенных температурах возрастала скорость гидролиза метилирующего агента. Помимо длительности синтеза существенным недостатком подхода явилась композиционная неоднородность продуктов, представляющих собой смесь диметилированных и триметилированных производных.

Качественно иной путь решения проблемы получения растворимого хитозана заключается во введении готовой четвертичной аминогруппы в его цепь. Так, взаимодействием хитозана с бетаином в водно-метанольных смесях при комнатной температуре в присутствии конденсирующих агентов получали полимер, растворимый во всем диапазоне pH [17]. Авторы синтезировали образцы различной, в том числе относительно высокой (до 50%), степени модификации, которые обладали достаточно большой ММ, однако в ходе побочной реакции накапливалось значительное количество N-этоксикарбонильных производных хитозана. Повысить селективность алкилирования можно защитой реакционноспособных групп хитозана [18], но многостадийность процесса, обусловленная многократным (до пяти циклов) установлением и снятием защиты, существенно осложняет модификацию и приводит к снижению ММ продукта.

Введение четвертичной аминогруппы в цепь полисахарида можно осуществлять алкилированием аминогрупп хитозана глицидилтриметиламмоний хлоридом (**ГТМАХ**) [19, 20]. Реакция проходит в одну стадию и позволяет получать кватернизованный модифицированный хитозан, растворимый во всем диапазоне pH. Успех модификации во многом определяется чистотой используемого алкилирующего агента и правильно подобранными соотношениями реагентов, поскольку ГТМАХ нестабилен и достаточно быстро разлагается при комнатной температуре. Кроме перечисленных выше преимуществ взаимодействие с ГТМАХ наделяет хитозан свойством, которое может оказаться особенно полезным при комплексообразовании с биополимерами, в частности нуклеиновыми кислотами. Алкилирование сопровождается трансформацией первичной аминогруппы хитозана во вторичную аминогруппу, способную (де)протонироваться при изменении кислотности среды, что может быть востребовано при конструировании носителей биологически активных веществ. Известно [21], что протонирование аминогрупп носителя при попадании в слабо кислую среду эндосом и лизосом обеспечивает выход полиплекса (полиэлектролитного комплекса катионного носителя с нуклеиновой кислотой) в цитоплазму, что составляет ключевой момент трансфекции, т.е. доставки целевой нуклеиновой кислоты или олигонуклеотида в клетки. Успешное продвижение в этой области тесно связано с усовершенствованием методики модификации полисахарида и проведением модельных исследований взаимодействия модифицированного хитозана с полианионами, что и явилось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Хлорид калия (“Лабтех”, Россия) квалификации ч.д.а., глицидилтриметиламмоний хлорид (>95%) (“Fluka”, США), буферы TRIS, HEPES и MES (“Aldrich”, США) использовали без дополнительной очистки.

Препарат хитозана производства Закрытого акционерного общества “Биопрогресс” (степень деацетилирования хитина 90%, массовая доля золя менее 5%) осаждали из кислых растворов раствором NaOH и лиофильно высушивали, как описано в работе [22]. Характеристическая вязкость [η] полученного образца, измеренная в 2%-ном растворе уксусной кислоты в присутствии 0.2 М ацетата натрия [23], составила 3.9 дл/г, что соответствует $M_\eta = 1.8 \times 10^5$.

Модифицированный хитозан получали обработкой хитозана по методике [19], адаптированной для решения поставленной задачи. Для этого к 0.8 г (5.0 ммоль) хитозана, диспергированного в 16 мл дистиллированной воды, добавляли ГТМАХ тремя равными порциями по 1 мл

(5 ммоль) с интервалом 2 ч при 80°C и непрерывном перемешивании. Через 10 ч реакционную смесь высаживали в 30 мл ацетона, выдерживали 12 ч при температуре 4°C, затем ацетон декантировали, гелеобразный продукт растворяли в 25 мл смеси вода : метанол = 2 : 1, фильтровали и осаждали в 75 мл смеси ацетон : этанол = 4 : 1. Осадок собирали на фильтре Шотта, экстрагировали двое суток этанолом в аппарате Сокслета и высушивали в вакууме. Водный раствор модифицированного хитозана диализовали 48 ч на мембране "Spectra/Por CE MWCO500" против бидистиллированной воды и лиофильно высушивали. Характеристическая вязкость полученного образца, измеренная в 2%-ном растворе уксусной кислоты в присутствии 0.2 M ацетата натрия, равна 1.6 дл/г.

Полианионами служили фракции полистиролсульфоната натрия (**ПСС**) фирмы "Du Pont" (Франция – США). Использовали образцы со степенью полимеризации 9, 21, 39, 87, 170 и 360, которые ниже обозначены соответственно $ПСС_9$, $ПСС_{21}$, $ПСС_{39}$, $ПСС_{87}$, $ПСС_{170}$ и $ПСС_{360}$.

Для приготовления растворов брали бидистиллированную воду, дополнительно очищенную на системе Milli-Q ("Millipore", США).

Полиэлектролитные комплексы получали смешением соответствующих объемов растворов полиэлектролитов в 0.02 M растворе выбранного буфера. Буферные растворы готовили из навесок TRIS, HEPES и MES с последующим добавлением концентрированной щелочи или кислоты до значений pH 9.0, 7.2 и 5.5. Состав смесей $Z = [S] : [N]$ или $Z = [S] : [N_q]$ выражали в терминах отношения мольных концентраций сульфонатных групп S полианиона и аминогрупп N хитозана (или кватернизованных аминогрупп N_q модифицированного хитозана).

Критическую концентрацию соли $[KCl]_{кр}$, соответствующую диссоциации комплексов ПСС и модифицированного хитозана, определяли титрованием смесей полиэлектролитов состава $Z = [S] : [N_q] = 2.0$ раствором 4 M KCl до полного растворения. Опыты проводили при постоянном перемешивании с интервалом 5 мин между введениями порций титранта.

Методы

Для потенциометрических измерений использовали pH-метр "Beckman Ф-70" с комбинированным электродом "Futura Plus" (США). Растворы навесок хитозана и модифицированного хитозана в воде с добавлением соляной кислоты смешивали с раствором ПСС при разных соотношениях компонентов и титровали 0.1 M раствором щелочи с интервалом 3 мин между введениями порций титранта при постоянном перемешивании в токе аргона и температуре 20°C.

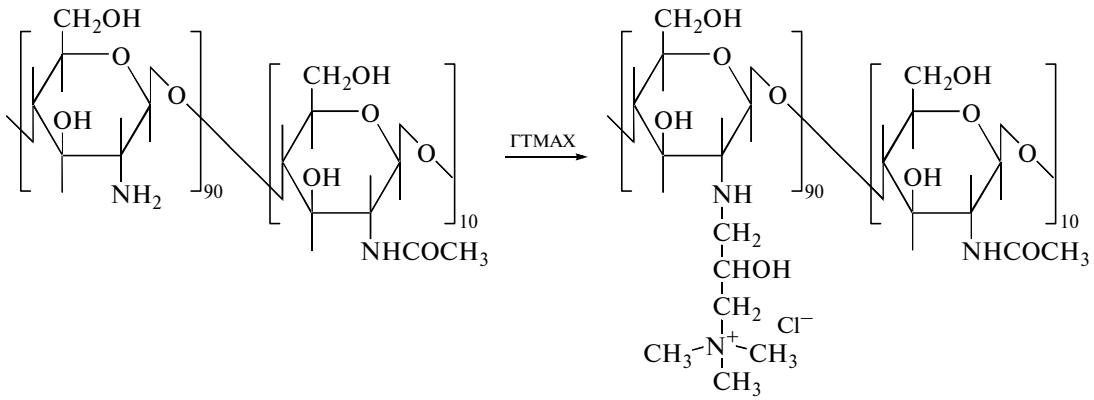
Измерения ζ-потенциала частиц, образующихся в смесях полимеров, проводили при 25°C на приборе "Zetasizer Nano-ZD" "Malvern Instruments" в 0.01 M растворах буферов TRIS, HEPES и MES при pH 9.0, 7.2 и 5.5. Концентрация сульфонатных групп в растворе до титрования ПСС раствором модифицированного хитозана была постоянной и равной 6.0×10^{-5} осново-моль/л.

ИК-спектры порошков исходного хитозана и модифицированного хитозана регистрировали на приборе "Perkin Elmer Spectrum One" (США), оснащенном универсальной приставкой ATR с однократным отражением от поверхности кристалла Diamant Zn–Se.

ЯМР-спектры растворов хитозана и модифицированного хитозана соответственно в дейтерированной соляной кислоте и D_2O регистрировали на спектрометре "Gemini 300" ("Varian", США) с рабочей частотой 300 МГц на ядрах ^1H и 75 МГц на ядрах ^{13}C. Хим. сдвиги измеряли относительно остаточных протонов растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация хитозана глицидилтриметиламмоний хлоридом представлена на схеме



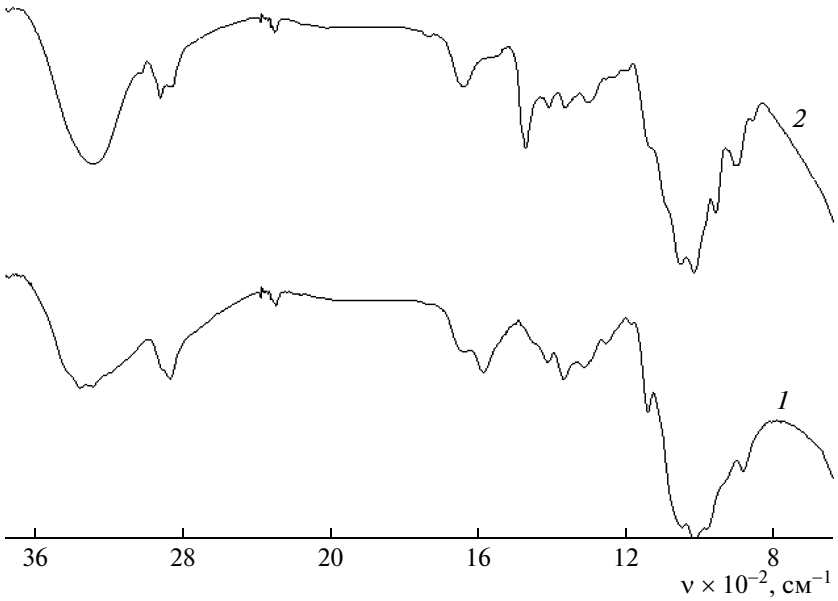


Рис. 1. ИК-Фурье спектры хитозана (*1*) и его модифицированного производного (*2*).

Взаимодействие хитозана с эпоксидными соединениями происходит с раскрытием эпоксидного цикла и в условиях модификации обеспечивается аминогруппами [20]. В результате образуется модифицированный хитозан, каждый из N-(2-окси-3-триметиламмоний) пропильных фрагментов которого содержит кватернизованную и вторичную аминогруппы.

Следует отметить, что в условиях реакции (при трехкратном избытке алкилирующего агента) в принципе может осуществляться дальнейшее алкилирование вторичных аминогрупп до третичных и кватернизованных аминогрупп. Однако такое протекание реакции должно осложняться действием стерического фактора. Маловероятно, что весьма объемная молекула алкилирующего агента ГТМАХ может беспрепятственно подходить не только к первичной аминогруппе, расположенной в непосредственной близости от цепи исходного хитозана, но и к уже образованной вторичной аминогруппе, которая экранирована столь же объемным N-(2-окси-3-триметиламмоний) пропильным фрагментом. Соответственно вероятность образования третичных аминогрупп должна существенно снижаться, а их дальнейшее превращение в кватернизованные аминогруппы становится практически невозможным из-за тех же стерических затруднений, которые в этом случае особенно выражены. Весомым аргументом в пользу того, что алкилирование практически прекращается после образования вторичных аминогрупп, являются данные элементного анализа модифицированного хитозана (по содержанию хлора, который вводится в полисахарид в виде противоиона кватернизованной аминогруппы ГТМАХ). Найденное значение 9.4 ± 0.3 удовлетворительно совпало с величиной 9.42, рассчитанной в предположении 90% кватернизованных аминогрупп (от общего количества пиранозных звеньев) и с учетом присутствия воды в образце, содержание которой определяли методом ДСК. Если бы алкилирование осуществлялось и далее, количество упомянутых кватернизованных аминогрупп, а следовательно, и ионов хлора должно было бы возрастать, чего не наблюдается в эксперименте.

Структуру модифицированного хитозана исследовали методами ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии. Сравнительный анализ ИК-Фурье спектров исходного хитозана и модифицированного хитозана (рис. 1) подтверждает структуру продукта, представленную на схеме. Основным доказательством введения четвертичных аммонийных групп в молекулу хитозана является появление в спектре модифицированного хитозана полосы (1477 см$^{-1}$), относящейся к метильным группам при аммонийном атоме азота [19, 20, 24, 25], что согласуется с ИК-спектром глицидилтриметиламмоний хлорида. Существенное уменьшение интенсивности полосы 1590 см$^{-1}$ (первичный амин) указывает на практически полное исчезновение первичных аминогрупп в результате их превращения во вторичные. Деформационные колебания N–H вторичной аминогруппы проявляются в области 1580–1490 см$^{-1}$ [25]. Однако в этой же области присутствует полоса 1550 см$^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям N–H (Амид II) и валентным колебаниям C–N амидной связи в ацетильной группе, причем ее

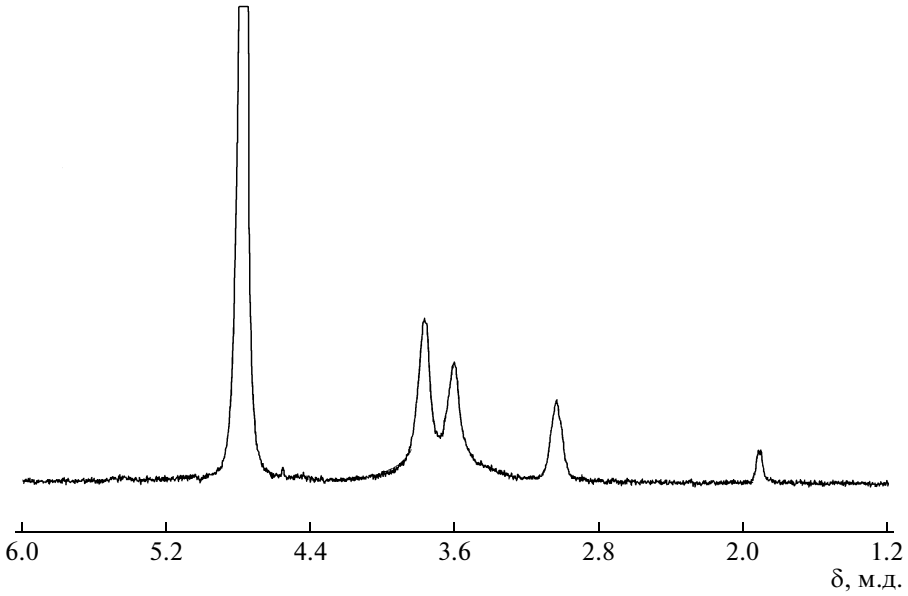


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{1}H раствора хитозана в дейтерированной соляной кислоте.

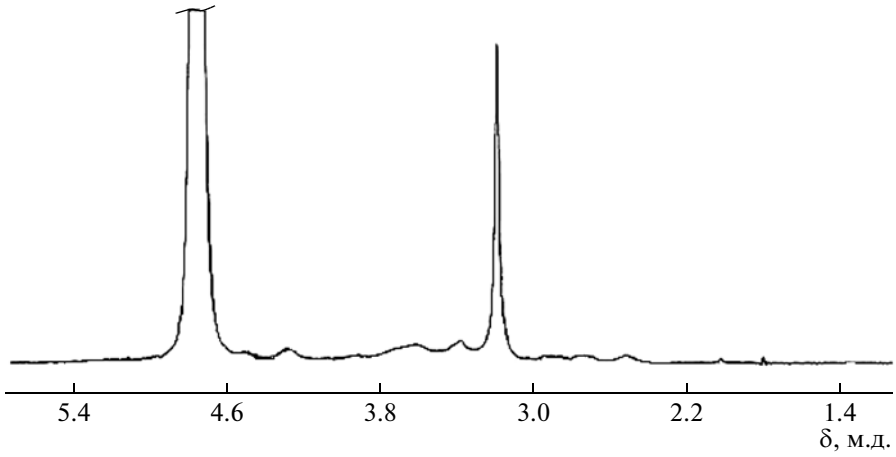


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{1}H раствора модифицированного хитозана в D_2O.

интенсивность достаточно велика, что затрудняет идентификацию вторичной амногруппы.

В спектре модифицированного хитозана проявляется полоса 1646 см$^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям карбонильных групп C=O (Амид I), входящих в состав ацетильных групп [25], которые не участвуют в модификации. Возрастание интенсивности широкой полосы в области 3300 см$^{-1}$, соответствующей гидроксильным группам, указывает на увеличение их количества в модифицированном хитозане, поскольку взаимодействие первичной аминогруппы хитозана с алкилирующим агентом приводит к раскрытию эпоксидного цикла с образованием гидроксильной группы. Интенсивность полос в области 1025–1060 см$^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям эфирных групп, а также пиранозного кольца (900–930 см$^{-1}$ и 840–900 см$^{-1}$) остается практически неизменной; это свидетельствует о том, что пиранозные кольца основной цепи не затрагиваются в процессе модификации. Наблюдаемое незначительное перераспределение интенсивностей полос в данной области спектра может быть обусловлено появлением объемного заместителя в модифицированном звене и/или вкладом гидроксильной группы.

Дополнительным подтверждением структуры модифицированного хитозана служит сравнение спектров ЯМР ^{1}H растворов хитозана (рис. 2) и модифицированного хитозана (рис. 3), полученных соответственно в дейтерированной соляной кислоте и D_2O. О наличии четвертичного атома

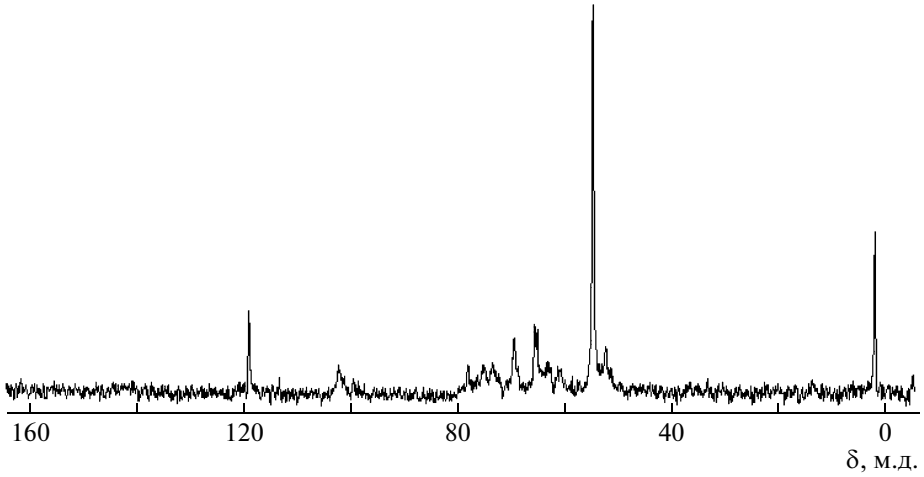


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C раствора модифицированного хитозана в D_2O.

азота в звене модифицированного хитозана свидетельствует появление интенсивного пика с хим. сдвигом 3.2 м.д. (рис. 3), соответствующего метильным протонам кватернизованной аминогруппы [26]. Удельные интенсивности пиков протонов метильных групп кватернизованного звена и ацетильной группы (рис. 3, 2.0 м.д.) соотносятся как 30 : 1, что согласуется со значением степени деацетилирования исходного хитина (90%) и свидетельствует о практически полном алкилировании первичных аминогрупп хитозана.

Полученные нами данные ИК-Фурье и ПМР-спектроскопии хорошо согласуются с опубликованными ранее результатами изучения структуры модифицированного хитозана теми же методами [27, 28].

Для ответа на вопрос о том, насколько селективно осуществляется алкилирование хитозана, проводили детальный анализ структуры модифицированного хитозана методом спектроскопии ЯМР ^{13}C. При отнесении пиков использовали литературные данные [26, 29] и расчетные спектры, отвечающие всем возможным присоединениям ГТМАХ. Наличие в спектре модифицированного хитозана (рис. 4) сигнала метильных групп с хим. сдвигом 54.5 м.д., относящегося к углеродам триметиламмониевой группы, указывает на присоединение ГТМАХ. Отсутствие в спектре модифицированного хитозана сигналов с хим. сдвигами 48 и 42 м.д., отвечающих присоединению ГТМАХ по гидроксилу метилольной группы при атоме углерода C5 и гидроксилу при атоме C3, убедительно свидетельствует о высокой селективности алкилирования, которое не осложняется замещением по гидроксильной группе. В спектре присутствуют пик с хим. сдвигом 22.0 м.д., соответствующий углеродам метильных групп ацетильных звеньев, а также пик с хим. сдвигом 102 м.д., отвечающий аномерному атому углерода C1, что указывает на устойчивость ацетильных звеньев и пиранозных колец к алкилированию. Превращение первичной аминогруппы во вторичную подтверждается наличием в спектре ЯМР ^{13}C модифицированного хитозана сигнала с хим. сдвигом 52.10 м.д., соответствующего углеродам метиленовой группе при вторичном атоме азота.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в ходе алкилирования хитозана происходит селективное присоединение ГТМАХ по атому азота с практически полной конверсией первичной аминогруппы во вторичную, которая протекает без изменения структуры основной цепи полисахарида. В результате образуется высокозаряженный поликатион, несущий в модифицированных звеньях четвертичную аминогруппу и вторичную аминогруппу, способную (де)протонироваться при изменении pH. Этот вывод находит свое подтверждение в экспериментах по взаимодействию модифицированного хитозана с ПСС-анионом.

Взаимодействие модифицированного хитозана с ПСС-анионом

Специфичность структуры модифицированного полисахарида накладывает свой отпечаток на его комплексообразование с полианионами, в частности, ПСС-анионом. Наличие в деацетилированных звеньях полностью заряженных кватернизованных аминогрупп существенно влияет на ионизацию соседних вторичных аминогрупп поликатиона, а значит, и на стабильность полиэлектролитных комплексов модифицированного хитозана.

Иллюстрацией такого влияния служит кривая потенциометрического титрования раствора модифицированного хитозана (рис. 5, кривая *1*), которая располагается по оси ординат существенно

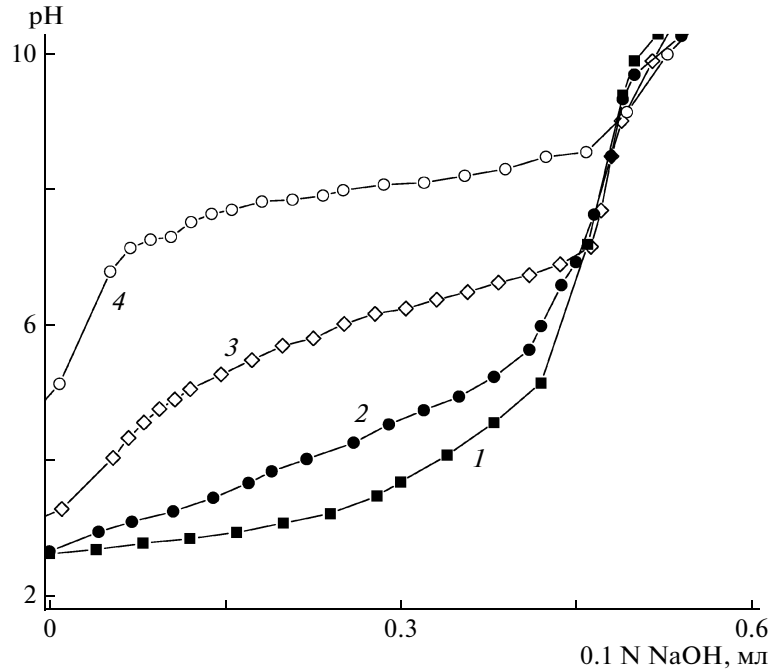


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования растворов модифицированного хитозана (*1*), хитозана (*3*) и смесей раствора $ПСС_{360}$ с раствором модифицированного хитозана (*2*) и хитозана (*4*). $[S] = [N_q] = [N] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л.

ниже кривой титрования исходного хитозана (рис. 5, кривая *3*). Рассчитанное из кривой *3* значение pK_a близко к $pK_a = 6.3$, известной для хитозана, тогда как величина pK_a для модифицированного хитозана, определенная из кривой *1*, оказывается гораздо меньше и составляет 3.30. Наблюдаемый сдвиг кривой *1* по отношению к кривой *3* можно объяснить известным уменьшением величины pK_a при замене первичных аминогрупп поликатиона на вторичные (или третичные). Так, для разветвленного полиэтиленимина, содержащего первичные, вторичные и третичные аминогруппы в соотношении 1 : 2 : 1, значения pK_a составляют соответственно 9.7, 8.6 и 7.5 [30]. Однако большая разница в кривых титрования *1* и *3* указывает на дополнительное влияние на pK_a полисахарида других факторов, среди которых наиболее весомым может оказаться воздействие кватернизованных аминогрупп модифицированного хитозана на кислотно-основное равновесие. Наличие в цепи полисахарида большого числа положительно заряженных четвертичных атомов азота затрудняет подход протонов и препятствует ионизации вторичных аминогрупп, которая осуществляется только в сильно кислых средах. В пользу данного предположения свидетельствует ход кривой титрования смеси модифицированного хитозана и $ПСС_{360}$ состава $[S] : [N_q] = 1.0$, где на каждую кватернизованную аминогруппу N_q приходится одна стиролсульфонатная группа S. Из сравнения кривых *1* и *2* на рис. 5 следует, что "блокировка" четвертичных аминогрупп модифицированного хитозана нейтрализацией их зарядов вводимым полианионом действительно приводит к поднятию кривой титрования полисахарида. Однако кривая титрования этой смеси также располагается под кривой титрования хитозана, что можно отнести к отмеченному выше различию в значениях pK_a первичных аминогрупп хитозана и вторичных аминогрупп модифицированного хитозана.

Дальнейшее увеличение относительного содержания полианиона в смеси ПСС и модифицированного хитозана качественно изменяет ход кривых титрования (рис. 6, кривая *3*). На них появляется плато, закономерно расширяющееся, а при составах смесей, содержащих большой избыток стиролсульфонатных групп ($[S] : [N_q] \geq 2.0$), ход кривых остается практически неизменным (рис. 6, кривые *4* и *5*). Возникновение плато и его относительное расположение обусловлены наличием в смесях избыточных количеств заряженных стиролсульфонатных групп, которые не титруются, но оказывают влияние на кислотно-основное равновесие. Как известно [31], присутствие сильно заряженной матрицы (в нашем случае ПСС-аниона) способствует ионизации противоположно заряженного слабого полиэлектролита. Соответственно в смеси состава $[S] : [N_q] = 1.5$, содержащей половину избыточных (т.е. не связанных с кватернизованными аминогруппами) стиролсульфонатных групп, примерно половина кривой

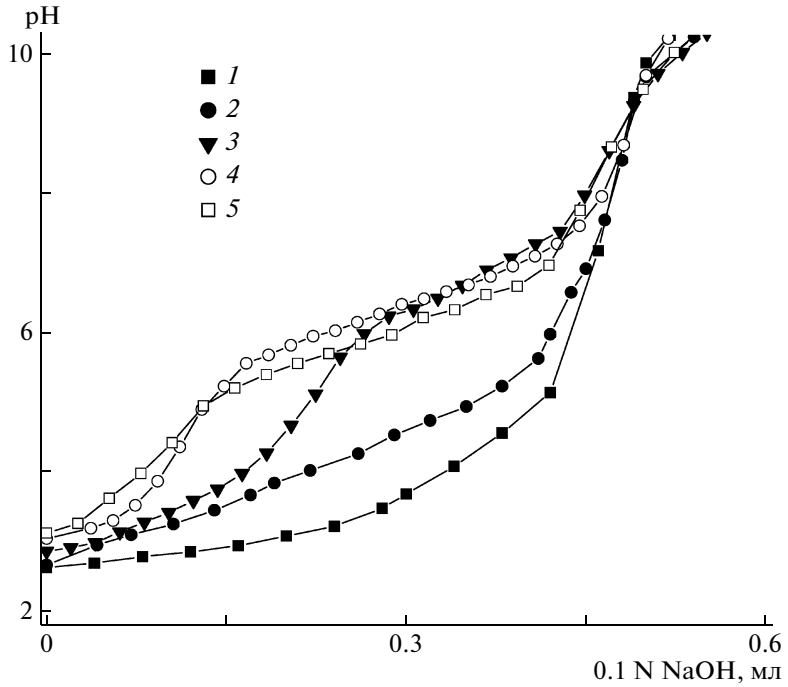


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования раствора модифицированного хитозана (*1*) и смесей растворов $ПСС_{360}$ и модифицированного хитозана различного состава *Z*. *Z* = 1.0 (*2*), 1.5 (*3*), 2.0 (*4*) и 3.0 (*5*). $[N_q] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л.

титрования полисахарида располагается в слабокислых и нейтральных средах, а при $[S] : [N_q] = 2.0$ практически все титрование осуществляется в этой области. Очевидно, что увеличение относительного содержания ПСС сверх указанного значения не должно изменять ход кривой титрования, как это и наблюдается в опытах. Аналогичным образом ведут себя смеси растворов ПСС и немодифицированного хитозана, в частности при составе [S] : [N] = 1.0, когда на каждую первичную аминогруппу N приходится одна стиролсульфонатная группа S (рис. 5, кривая *4*). В данном случае плато на кривых титрования находится выше по оси ординат, что согласуется с более высоким значением pK_a первичных аминогрупп хитозана по сравнению с вторичными аминогруппами модифицированного хитозана.

Итак, присутствие сильно заряженного ПСС-аниона приводит к сдвигу ионизации вторичных аминогрупп модифицированного полисахарида в слабо кислую и нейтральную области. Есть все основания полагать, что аналогичное действие на модифицированный хитозан будут оказывают нуклеиновые кислоты, которые представляют собой полианионы с высокой плотностью ионизованных фосфатных групп на цепях. Это обстоятельство может быть важно для разработки биосовместимых и биодеградируемых носителей, способных доставлять генетический материал и лекарственные средства в клетки. Как известно, одним из ключевых моментов доставки целевой нуклеиновой кислоты или олигонуклеотида в ядро клетки (так называемой трансфекции) является своевременный выход полиплекса (полиэлектролитного комплекса катионного носителя с нуклеиновой кислотой), захваченного эндосомой или лизосомой, в цитоплазму. Если при попадании

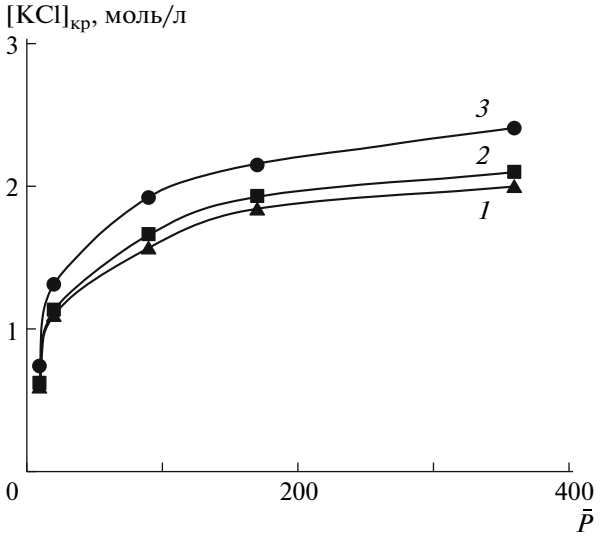


Рис. 7. Зависимость критической концентрации соли $[KCl]_{кр}$, соответствующей полному растворению смеси модифицированного хитозана и ПСС состава *Z* = 2.0 от степени полимеризации ПСС $\bar{P}$ при pH 9.0 (*1*), 7.2 (*2*) и 5.5 (*3*).

полиплекса в слабо кислую среду, характерную для эндосом или лизосом, аминогруппы катионного носителя протонируются (как это происходит с вторичными аминогруппами модифицированного хитозана в присутствии сильно заряженного полианиона), может реализоваться механизм "протоновой губки" [20]. Его суть заключается в том, что ионизация аминогрупп влечет за собой приток низкомолекулярных противоионов (анионов), в результате чего резко повышается осмотическое давление внутри эндосом или лизосом, вызывающее их разрушение, что способствует выходу полиплекса в цитоплазму.

Протонирование вторичных аминогрупп модифицированного хитозана, обусловленное присутствием ПСС-аниона, приводит к образованию дополнительных ионных пар, что находит свое отражение в стабилизации комплекса. Определенная турбидиметрическим титрованием критическая концентрация соли $[KCl]_{кр}$, соответствующая полному растворению суспензии смеси модифицированного хитозана и ПСС состава [S] : : $[N_q]$ = 2.0, зависит от pH среды (рис. 7). При уменьшении pH от 9.0 до 7.2 наблюдается незначительная стабилизация комплекса, тогда как дальнейшее снижение pH до 5.5 сопровождается заметным увеличением значения $[KCl]_{кр}$. Такое поведение присуще смесям модифицированного хитозана со всеми изученными ПСС-анионами, различающимися степенью полимеризации (рис. 7). Стабилизация комплексов осуществляется в полном соответствии с результатами потенциометрического титрования смеси того же состава [S] : $[N_q]$ = 2.0 (рис. 6, кривая *4*), которые свидетельствуют о значительном возрастании степени ионизации вторичных аминогрупп модифицированного хитозана при понижении pH от 7.2 до 5.5.

Еще одним весомым аргументом в пользу действия электростатического поля ПСС-аниона, смещающего ионизацию связанного в комплекс модифицированного хитозана в слабо кислые среды, служат данные по измерению ζ-потенциала (рис. 8). Перезарядка комплексных частиц (нулевое значение ζ-потенциала) достигается при добавлении к раствору ПСС определенного количества модифицированного хитозана, которое в свою очередь зависит от pH среды. Поскольку на начальном этапе титрования вводимый полисахарид попадает в окружение полианионов, содержащих заведомо избыточное количество групп S по отношению к аминогруппам модифицированного хитозана, поведение системы можно сравнивать с данными потенциометрического титрования смесей полимерных компонентов, содержащих избыточные количества ПСС-аниона. Как и следовало ожидать, в слабо щелочных средах (рис. 8), когда вторичные аминогруппы практически не ионизованы, перезарядка осуществляется вблизи точки эквивалентности сульфонатных групп и кватернизованных аминогрупп ($[S] \approx [N_q]$). Титрование в нейтральных средах происходит аналогичным образом, что согласуется с очень незначительным увеличением количества вторичных аминогрупп, способных ионизоваться в этих условиях (рис. 6, кривая *5*). Ситуа-

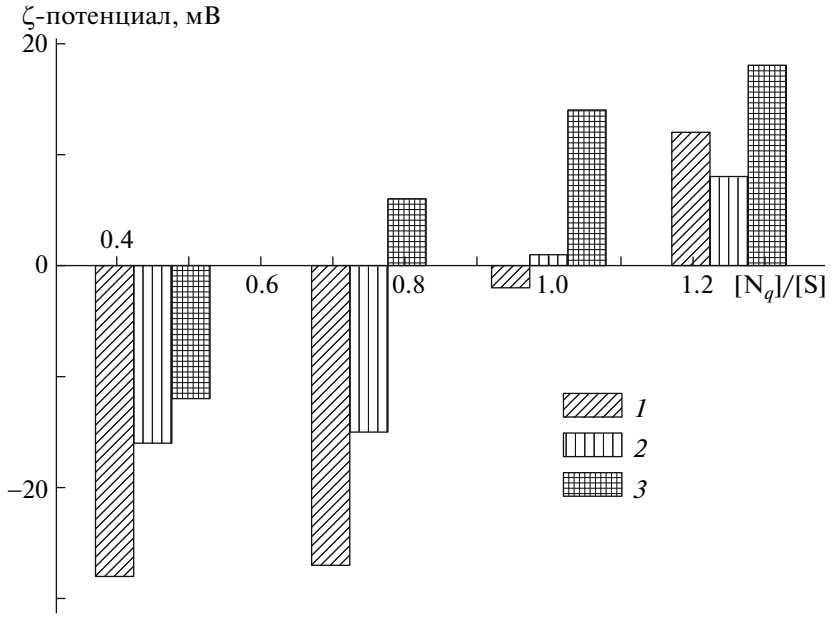


Рис. 8. ξ-потенциал частиц, образующихся при титровании раствора $ПСС_{360}$ раствором модифицированного хитозана при pH 9.0 (*1*), 7.2 (*2*) и 5.5 (*3*).

ция кардинально меняется при переходе к слабо кислым средам, в которых добавление половинного количества модифицированного хитозана оказывается достаточным для полной нейтрализации ПСС-аниона. Очевидно, что существенное повышение эффективности нейтрализации обусловлено протонированием вторичных аминогрупп модифицированного хитозана, связанного в комплекс, и находится в хорошем соответствии с данными потенциометрического титрования.

Таким образом, совокупность результатов, полученных в настоящей работе различными методами, подтверждает структуру модифицированного хитозана. Обнаруженная способность модифицированного хитозана связываться с высокозаряженным полианионом и при этом ионизоваться в слабо кислых средах может представлять особый интерес для разработки биосовместимых и биодеградируемых средств доставки генетического материала и лекарственных веществ в живые клетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vande Vord P.J., Matthew H.W.T., DeSilva S.P., Mayton L., Wu B., Wooley P.H.* // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 59. № 3. P. 585.
2. *Onishi H., Mashida Y.* // Biomaterials. 1999. V. 20. № 2. P. 175.
3. *Lui Q., Dunn E.T., Grandmaison E.W., Goosen M.F.* // Application of Chitin and Chitosan / Ed. by M.F.A Goosen. P.A Lancaster: Technomic Publ., 1997. P. 3.
4. *Dutta P.K., Tripathi S., Mehrotra G.K., Dutta J.* // Food Chem. 2009. V. 114. № 4. P. 1173.
5. *Bégin A., Van Calsteren M.R.* // Int. J. Biol. Macromol. 1999. V. 26. № 1. P. 63.
6. *Bernkop-Schnurch A.* // Int. J. Pharm. 2000. V. 194. № 1. P. 1.
7. *Liu W.G., Yao K.D.* // J. Control. Rel. 2002. V. 83. № 1. P. 1.
8. *Strand S.P., Danielsen S., Christensen B.E., Varum K.M.* // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 6. P. 3357.
9. *Kean T., Roth S., Thanou M.* // J. Control. Rel. 2005. V. 103. № 3. P. 643.
10. *Varum K.M., Smidsrod O.* // Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility/ Ed. by S. Dumitriu. NewYork: Marsel Dekker, 2004. P. 625.
11. *Danielsen S., Strand C., Davies C.L., Stokke B.T.* // Biochim. Biophys. Acta. 2005. V. 1721. № 1. P. 44.
12. *Domard A., Rinaudo M., Terrassin C.* // Int. J. Biol. Macromol. 1986. V. 8. № 4 . P. 175.
13. *Le Dung P., Milas M., Rinaudo M., Desbrieres J.* // Carbohydrate Polymers. 1994. V. 24. № 3. P. 209.
14. *Snyman D., Hamman J.H., Kotze J.S., Rollings J.E., Kotze A.F.* // Carbohydrate Polymers. 2002. V. 50. № 2. P. 145.
15. *Polnok A., Borchard G., Verhoef J.C., Sarisuta N., Junginger H.E.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2004. V. 57. № 1. P. 77.
16. *Runarsson O.V., Holappa J., Jonsdottir S., Steinsson H., Masson M.* // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 74. № 3. P. 740.
17. *Stepnova E.A., Tikhonov V.E., Babushkina T.A., Klimova T.P., Vorontsov E.V., Babak V.G., Lopatin S.A., Yamskov I.A.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 6. P. 2414.
18. *Holappa J., Nevalainen T., Savolainen J., Soininen P., Elomaa M., Safin R., Suvanto S., Pakkanen T., Masson M., Loftsson T., Jarvinen T.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 8. P. 2784.
19. *Lim S.H., Hudson S.M.* // Carbohydrate Research. 2004. V. 339. № 2. P. 313.
20. *Loubaki E., Sicsic S., Le Goffic F.* // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. P. 379.
21. *Boussif O., Lezoualch F., Zanta M.A., Mergny M.D., Scherman D., Demeneix B., Behr J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 7297.
22. *Chavasit V., Kienzle-Sterzer C., Torres J.A.* // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 3. P. 223.
23. *Гамзазаде А.И., Шлимак В.М., Скляр А.М., Штыкова Э.В., Павлова С.А., Рогожин С.В.* // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 8. P. 420.
24. *Беллами И.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 300.
25. *Nakanishi K.* // Infrared Absorption Spectroscopy. San-Francisco: Holden-Day Inc.; Tokio: Nankodo Comp. Lim, 1962.
26. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство по ЯМР ^{13}C для химиков-органиков. М.: Мир, 1975.
27. *Loubaki E., Ourevitch M., Sicsic S.* // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 3. P. 311.
28. *Nam C.W., Kim Y.H., Ko S.W.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 9. P. 2258.
29. *Le Roy F., Jolnson, Jankowski W.G.* Carbon C 13 NMR Spectra. New York; London; Sidney, Toronto: Wiley, 1972.
30. *Baliff J.B., Lerf C., Schlapfer C.W.* // Chimia. 1994. V. 48. P. 336.
31. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 70–77

КОМПОЗИТЫ

УДК 541(64+13):537.8

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИПИРРОЛА[1]

© 2011 г. М. А. Смирнов*, Н. В. Боброва*, И. Ю. Дмитриев*, V. Bukošek, Г. К. Ельяшевич***

**Учреждение Российской академии наук*
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
*** University of Ljubljana, Faculty for Natural Sciences and Engineering*
Snežniška ul. 5, pp 312, 1001 Ljubljana, Slovenia

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.
Принята в печать 12.08.2010 г.

Получены новые композиционные системы, в которых матрицей является гидрогель сшитой полиакриловой кислоты, а электропроводящим компонентом – полипиррол. Изучено влияние условий синтеза проводящего компонента на структуру композиционных систем, их способность к набуханию в воде и механические свойства. Показано, что предложенный метод синтеза позволяет сформировать объемную электропроводящую фазу полипиррола в матрице гидрогеля, и установлено влияние плотности сшивки гидрогеля на характер распределения полипиррола в матрице. Разработанные композиты сочетают электрические свойства полипиррола с высокой эластичностью и способностью к многократному набуханию сшитой полиакриловой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

При создании материалов нового поколения особый интерес представляют так называемые управляемые системы (stimuli responsible), которые изменяют свои функциональные характеристики при внешнем воздействии или при изменении условий внешней среды. В этой связи все большее внимание исследователей уделяется полимерным гидрогелям, которые характеризуются существенной восприимчивостью к воздействиям различной природы. Гидрогели сшитых полиэлектролитов с высокой степенью набухания способны не только поглощать воду в количествах, в сотни и тысячи раз превышающих их вес, но и удерживать ее при некотором давлении. Значительное изменение объема гидрогелей наблюдается при изменении температуры, pH, химического состава среды, напряжения внешнего электрического поля, поэтому они особо востребованы в качестве разного рода активаторов. С практической точки зрения из всех возможных способов активации особое значение имеет электрическое поле, поскольку оно позволяет эффективно регулировать интенсивность воздействия и компактно интегрировать такой материал в электромеханические системы. Однако низкая собственная проводимость полимерной сетки гидрогеля делает объемный отклик слишком замедленным. Решить данную проблему можно путем создания композиционных систем, состоящих из матрицы гидрогеля и распределенного в его объеме электропроводящего компонента. В качестве последнего наибольший интерес представляют электропроводящие полимеры, которые давно привлекают пристальное внимание исследователей благодаря перспективам их практического применения в качестве компонентов электронных, сенсорных и электромеханических систем [1, 2].

В то же время получение электроактивных гидрогелей, содержащих электропроводящие полимеры, такие как, например, полипиррол и полианилин, затруднено вследствие их полной нерастворимости в воде и термодинамической несовместимости компонентов. Описанные в литературе композиционные системы гидрогель–электропроводящий полимер [3, 4] представляют собой набухающие порошки, чувствительные к изменению температуры, химического состава среды или приложению электрического потенциала. Однако невозможность получения блочных образцов композитов является существенным недостатком предлагаемых методик. Причина возникающих трудностей заключается в

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00177 и 10-03-00421) и Программы фундаментальных исследований Российской академии наук, отделение химии и наук о материалах на 2009 г., направление "Электропроводящие и электроактивные полимеры".

E-mail: smirnov@hq.macro.ru (Смирнов Михаил Александрович).

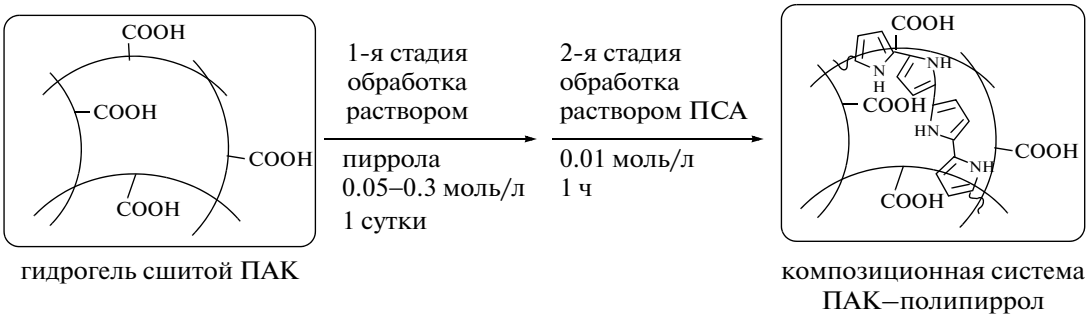


Рис. 1. Схема двустадийного метода синтеза композиционной системы ПАК–полипиррол.

часто встречающемся "охрупчивающем" действии электропроводящих полимеров на содержащие их композиционные материалы. Плохие механические свойства – один из основных недостатков полисопряженных полимеров, накладывающий существенные ограничения на их использование в технике.

Целью настоящей работы является разработка метода получения электроактивных композитов непосредственно в блочном состоянии с применением in situ полимеризации пиррола внутри гидрогелевой матрицы полиакриловой кислоты (**ПАК**), изучение структуры полученных систем, определение их электрических характеристик и способности к набуханию в водных средах с разными pH. Для решения поставленной задачи были выбраны гели ПАК, преимущество которых перед гидрогелями другой химической природы состоит в том, что они являются одними из наиболее чувствительных материалов к изменению pH. Еще одно достоинство ПАК – относительная простота ее получения, а также то, что мономеры для синтеза ПАК менее токсичны, чем, например, такой широко применяемый для синтеза гидрогелей мономер, как акриламид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Гидрогели полиакриловой кислоты получали стандартным методом радикальной сополимеризации акриловой кислоты (**АК**) ("Aldrich") с N,N'-метиленбисакриламидом (сшиватель) ("Aldrich"). В качестве инициатора использовали систему пероксидисульфат аммония (**ПСА**) ("Aldrich")–N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин ("Aldrich"). Мольное соотношение АК : сшиватель равно 300 : 1. Были получены образцы ПАК двух типов, отличающиеся заданной при синтезе концентрацией акриловой кислоты, которая составляла 25 мас. % для ПАК-1 и 15 мас. % для ПАК-2.

Композиционные системы ПАК–полипиррол синтезировали двустадийным методом (рис. 1), аналогичным методу получения взаимопроникающих полимерных сеток полиакриламида с полианилином, описанному в работах [5, 6]. На первой стадии проводили сорбцию гидрогелем мономера (пиррола, "Fluka") из водных или водно-метанольных растворов различной концентрации.

На второй стадии образцы гидрогелей с сорбированным мономером помещали в водный раствор ПСА с концентрацией 0.01 моль/л; полимеризацию проводили 1 ч. Массовое содержание электропроводящего компонента полипиррола x определяли гравиметрически по формуле

$$x = \frac{m_{\text{композита}} - m_{\text{ПАК}}}{m_{\text{композита}}}$$

Гидрогелевые матрицы были охарактеризованы степенью набухания в воде и растворе соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л (табл. 1). Данные по набуханию в кислоте использовали для расчета эффективной степени сшивки по уравнению Флори для равновесно набухшего геля.

Величину набухания Q гидрогелей ПАК и композитов определяли гравиметрически и рассчитывали следующим образом:

$$Q = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}},$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса образца в высушенном состоянии, а $m_{\text{наб}}$ – масса равновесно набухшего образца.

Морфологические особенности сколов композиционных систем изучали методом электронной микроскопии (JSM-35 и JSM-6060LV, JEOL, Япония) на образцах, подвергнутых лиофильной

Таблица 1. Характеристики матричных гидрогелей ПАК

Образец	Степень набухания, г/г		Степень сшивки*
	в воде	в 1 М HCl	
ПАК-1	10	6.4 ± 0.3	70 ± 10
ПАК-2	40	9.0 ± 0.5	150 ± 20

* Число звеньев на одну сшивку.

сушке для сохранения структуры полимера в набухшем состоянии.

Механические свойства исследовали в режиме сжатия (DMA Q800, TA Instruments, Delaware, США). Для испытаний готовили образцы в виде квадратных пластин (10 × 10 мм) толщиной 2–3 мм, набухшие до равновесного состояния. Эксперимент проводили в статическом режиме с одновременной регистрацией усилия и перемещения площадок при скорости их сближения 1 мм/мин и температуре эксперимента 25.0 ± ± 0.5°C. Результаты измерений представлены в виде зависимостей напряжения σ (МПа) от относительной деформации ε (%). Модуль упругости E (МПа) определяли по наклону начального участка деформационных кривых, который оставался линейным до значений ε = 5–8%.

Электрические свойства изучали только на высушенных образцах, поскольку измерение электропроводности композитов ПАК–полипиррол в набухшем состоянии представляет существенные трудности, связанные с необходимостью учитывать такие факторы, как ионная составляющая электропроводности, размер и форма образцов и электродов.

Измерения выполняли при комнатной температуре с использованием сплава индия с галлием в качестве контактного материала. Электропроводность в постоянном поле определяли с помощью измерения сопротивления палочкообразных высушенных образцов диаметром 2 и длиной 20 мм и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{l}{SR},$$

где l – длина, S – площадь сечения, R – электрическое сопротивление образца.

Электрическое сопротивление образцов в переменном электрическом поле измеряли двухэлектродным методом на высушенных пленочных прямоугольных образцах толщиной 400 мкм с помощью импедансметра (Z-1000, Общество с ограниченной ответственностью "Элинс", Москва) в диапазоне частот $1–10^5$ Гц при амплитуде напряжения 100 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовление композитов

Используемые в работе гидрогелевые матрицы были охарактеризованы эффективной (наблюдаемой) степенью сшивки, которую определяли по уравнению Флори, измеряя набухание образцов ПАК в водном растворе соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л. Выбор такого растворителя обусловлен тем, что в кислой среде подавляется диссоциация карбоксильных групп ПАК и при проведении расчетов оказывается возможным пренебречь разностью осмотических давлений малых противоионов внутри и снаружи гидрогеля. В этом случае необходимо учитывать только энергию смешения полимера с растворителем и энергию упругости сетки, которые уравновешивают друг друга в образце, набухшем до равновесной степени набухания. Полученные значения эффективной степени сшивки представлены в табл. 1. Более плотная сшивка для ПАК-1 обусловлена тем, что ее полимеризация проводилась в более концентрированном растворе, вследствие чего появилась возможность для образования дополнительных узлов сшивки за счет переплетений образующихся цепей ПАК.

Как известно, выбор полимеризационной среды существенно влияет на характеристики проводящего полимера [7, 8] и распределение его в матричном материале. Растворители, позволяющие получать проводящие композиты с высокими значениями электропроводности – это метанол, вода и их смеси [9]. В данной работе были проведены пробные синтезы, в которых в качестве растворителя для сорбции пиррола использовали воду и ее смесь с метанолом в соотношении 1 : 1 по объему. Оказалось, что образцы, синтезированные в водных растворах, имеют слой проводящего полимера в основном только на поверхности матричного гидрогеля. При использовании смешанного растворителя полипиррол, напротив, образуется в объеме матрицы и равномерно распределяется в композите, поэтому в ходе дальнейшей работы синтез композиционных систем ПАК–полипиррол проводили в водно-метанольных растворах пиррола.

Электронные микрофотографии набухших образцов ПАК, подвергнутых лиофильной сушке (рис. 2), показывают, что объем пор в ПАК-2 больше, чем в ПАК-1, что обусловлено меньшей величиной реальной степени сшивки в ПАК-2. На снимках набухших систем ПАК–полипиррол (рис. 3) видно, что в случае ПАК-2–полипиррол (рис. 3б) фаза полипиррола в большей степени непрерывная и гомогенная, чем в образце ПАК-1–полипиррол (рис. 3а). В последнем имеются отдельные участки матрицы, не покрытые полипирролом и разделенные достаточно большими промежутками ПАК.

Снимки набухших систем ПАК–полипиррол, полученные при большем увеличении (рис. 3в, 3г), демонстрируют типичную для полипиррола морфологическую структуру, сформированную сферическими частицами (глобулами) полипиррола размером 0.5–1.5 мкм, которые расположены на внутренней поверхности пор геля. На приведенных рисунках видно, что частицы полипиррола имеют практически одинаковые размеры в матрицах слабо и сильно сшитого гидрогеля. Таким образом, морфологические элементы проводящей фазы не зависят от структуры матрицы гидрогеля, но в то же время при проведении синтеза полипиррола в более слабо сшитой матрице

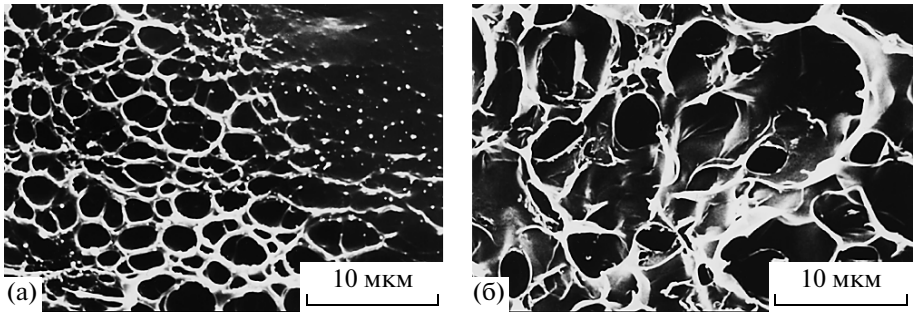


Рис. 2. Электронные микрофотографии матричных гидрогелей ПАК-1 (а) и ПАК-2 (б). Увеличение 3000.

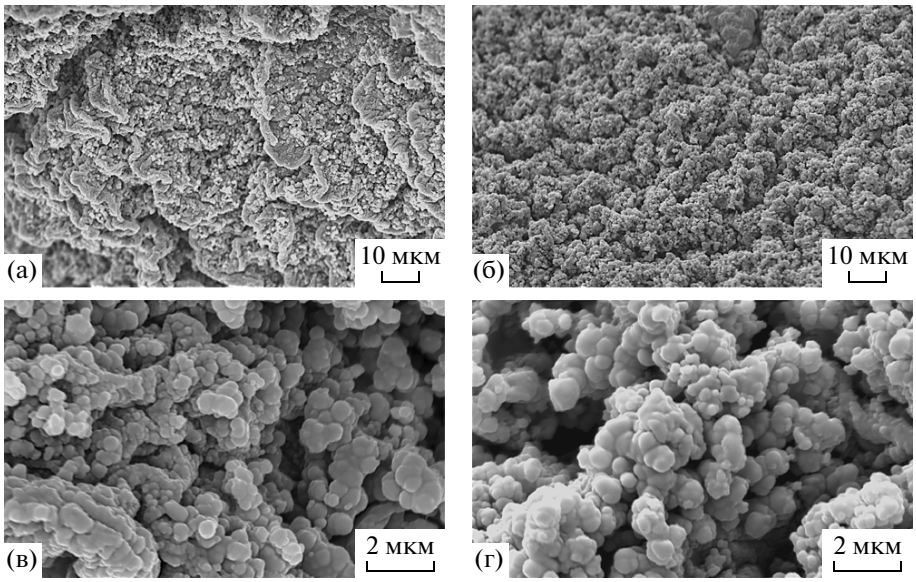


Рис. 3. Электронные микрофотографии набухших композиционных систем ПАК-1–полипиррол (а, б) и ПАК-2–полипиррол (в, г), подвергнутых лиофильной сушке. Увеличение 1000 (а, б) и 8000 (в, г).

(ПАК-2–полипиррол) удается сформировать непрерывную фазу проводящего компонента (рис. 3б), что непосредственным образом влияет на электрические свойства композита.

Влияние условий синтеза на состав, механические свойства и набухание композитов

Для образцов ПАК–полипиррол, в которых полипиррол синтезировали в водно-метанольных растворах пиррола, было исследовано влияние условий синтеза на состав композиционной системы и ее свойства. Концентрацию пиррола на первой стадии варьировали от 0.05 до 0.30 моль/л, сохраняя концентрацию окислителя на второй стадии постоянной (0.01 моль/л). На рис. 4 показаны типичные зависимости содержания проводящего полимера в композиционных системах от концентрации пиррола. Во всех проведенных экспериментах содержание полипиррола в композитах на основе ПАК-2 было выше, чем в композитах ПАК-1–полипиррол. Электронно-микроскопические фотографии (рис. 2) свидетельствуют о том, что это может быть обусловлено большим объемом пор в ПАК-2 по сравнению с ПАК-1. Зависимости, представленные на рис. 4, показывают, что увеличение $c_{\text{пиррол}}$ вплоть до 0.2 моль/л приводит к росту содержания проводящего полимера в обеих исследуемых композиционных системах. В то же время при $c_{\text{пиррол}} > 0.2$ моль/л наблюдается снижение содержания полипиррола. Отмеченный характер зависимостей позволяет сделать вывод о появлении изменений в структуре сетчатой матрицы ПАК при формировании в ней полипиррола.

Влияние содержания пиррола на структуру образцов прослеживается и при исследовании их механических свойств в режиме деформации сжатия. При сравнении деформационного поведения исходных матриц ПАК (рис. 5, кривые *1* и *2*; табл. 1) видно, что образцы ПАК-1 обладают

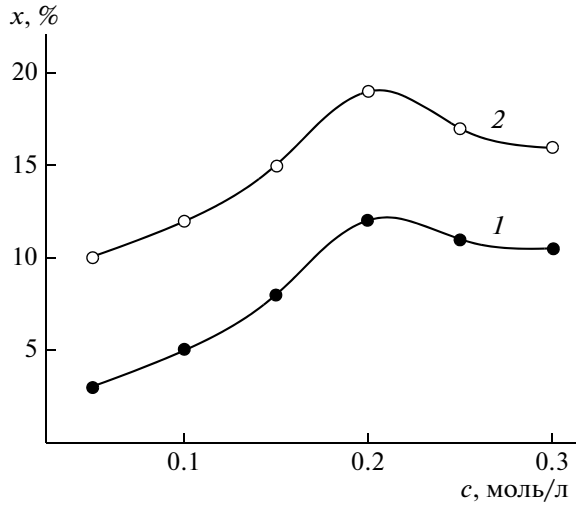


Рис. 4. Зависимость содержания полипиррола x от концентрации пиррола на первой стадии синтеза для композиционных систем ПАК-1–полипиррол (*1*) и ПАК-2–полипиррол (*2*).

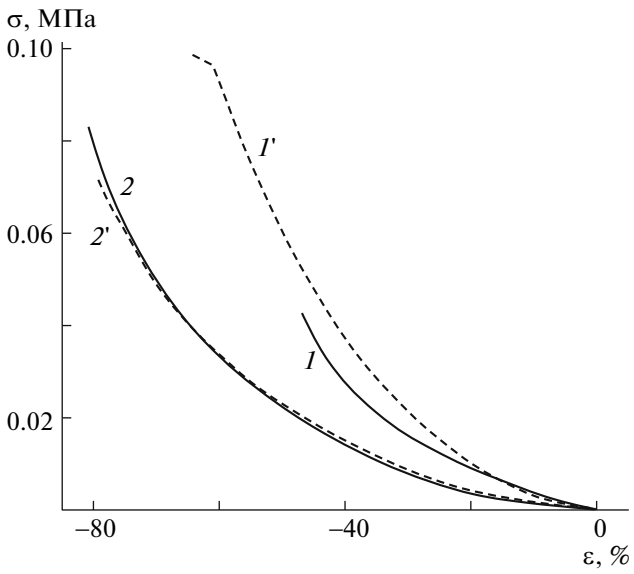


Рис. 5. Кривые напряжение–деформация матричных гидрогелей ПАК-1 (*1*), ПАК-2 (*2*) и композиционных систем ПАК-1–полипиррол (*1'*) и ПАК-2–полипиррол (*2'*).

большими значениями модуля упругости и меньшей относительной деформацией при разрушении, чем ПАК-2. Очевидно, что образцы ПАК-2, имея меньшую, чем ПАК-1, реальную степень сшивки, ведут себя более податливо при сжатии. Как видно из табл. 2, для модуля упругости композитов ПАК-1–полипиррол и ПАК-2–полипиррол сохраняется такая же закономерность, однако нельзя не отметить специфический характер влияния концентрации пиррола на механические свойства композита. Эксперименты показали, что для композитов ПАК–полипиррол, полученных при $c_{\text{пиррол}} = 0.05$ моль/л, модуль упругости выше, чем для исходных образцов – матриц ПАК. Однако он оказывается таким же, как у исходных гидрогелей, или даже более низким для образцов ПАК–полипиррол, синтезированных при $c_{\text{пиррол}} = 0.2$–0.3 моль/л. Кроме того, для образцов ПАК-2–полипиррол, основанных на матрице с меньшей исходной степенью сшивки и имеющих большее содержание полипиррола (рис. 4, кривая *2*), понижение модуля упругости начиная с $c_{\text{пиррол}} = 0.2$ моль/л проявляется более выраженно, чем для образцов ПАК-1–полипиррол. В то же время зависимости напряжение–деформация для образцов ПАК–полипиррол, полученных при $c_{\text{пиррол}} = 0.2$ моль/л (рис. 5, кривые *1'* и *2'*), в целом повторяют ход кривых, соответствующих исходным матрицам ПАК (кривые *1* и *2*). При анализе деформационного поведения следует учитывать, что исследуемые образцы отличаются не только степенью сшивки, но и разными значениями содержания полипиррола и степени набухания. Тем не менее характер зависимостей содержания полипиррола в композитах и их механических свойств от концентрации полипиррола позволяет предположить, что в процессе синтеза часть сшивок геля разрушается под действием активного окислителя ПСА.

Для всех полученных образцов была измерена степень набухания в воде (рис. 6). Оказалось, что по степени набухания композиты с небольшим содержанием полипиррола даже превосходят исходные гидрогелевые матрицы в обоих случаях (табл. 1). Это подтверждает предположение о частичном разрушении гелевой основы композита в

Таблица 2. Модуль упругости E гидрогелей ПАК и композитов ПАК–полипиррол

Гидрогель	E, кПа	Композит	E (кПа) при $c_{\text{пиррол}}$, моль/л		
			0.05	0.20	0.30
ПАК-1	40 ± 5	ПАК-1–полипиррол	55 ± 5	40 ± 5	36 ± 5
ПАК-2	24 ± 6	ПАК-2–полипиррол	30 ± 5	10 ± 4	5 ± 2

Примечание. $c_{\text{пиррол}}$ – содержание полипиррола на первой стадии.

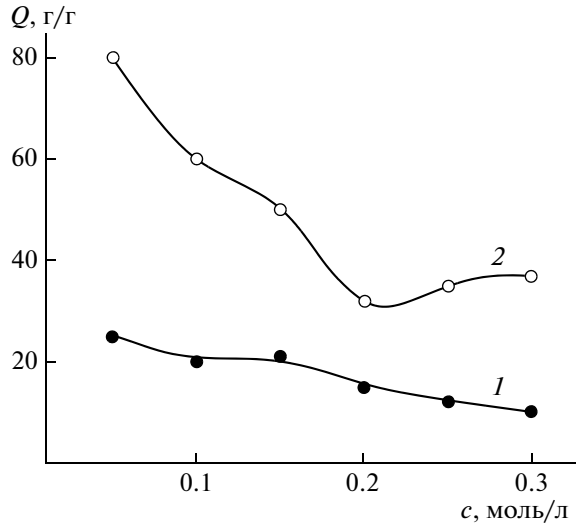


Рис. 6. Зависимость степени набухания в воде Q от концентрации пиррола для образцов сшитых композиционных систем ПАК-1–полипиррол (*1*) и ПАК-2–полипиррол (*2*).

процессе полимеризации под действием ПСА. Увеличение концентрации проводящего полимера приводит к закономерному уменьшению степени набухания, что связано с влиянием жесткого каркаса проводящей фазы, затрудняющей изменение размеров системы. Таким образом, проводящий полимер оказывает сложное влияние на упругие свойства геля: с одной стороны, он фиксирует структуру геля в набухшем состоянии, а с другой – вызывает частичное разрушение сшивок.

Исследование зависимости степени набухания композитов от величины pH показало (рис. 7), что степень набухания композитов резко увеличивается в щелочных средах (до 900 г/г для образцов на основе ПАК-2) с возрастанием pH среды. Ход зависимостей аналогичен таковому для исходных гидрогелевых матриц, степень набухания для композитов несколько выше, чем для исходных гидрогелей во всем исследованном диапазоне pH, что также связано с частичным разрушением гидрогелевой матрицы при формировании в ней фазы жесткоцепного компонента. Отметим, что снижение массы матрицы ПАК за счет вероятного разрушения части сшивок и вымывания образующейся гель-фракции приводит к занижению определяемого гравиметрически содержания проводящего полимера.

Электрические свойства композитов

Данные по электропроводности высушенных композитов, полученных при концентрации ПСА 0.01 моль/л, представлены на рис. 8. Видно, что увеличение $c_{\text{пиррол}}$ приводит к росту электропроводности, что представляется закономерным, поскольку, как было установлено ранее (см. рис. 4), этот фактор сопутствует общему повышению содержания проводящей фазы в композиционной системе. В области $c_{\text{пиррол}} > 0.2$ моль/л для ПАК-2–полипиррол и $c_{\text{пиррол}} > 0.25$ моль/л для ПАК-1–полипиррол отмечается плавное уменьшение наклона зависимостей на рис. 8, что, скорее всего, связано с насыщением композитов полипирролом, которое имеет место в этих диапазонах $c_{\text{пиррол}}$ (рис. 4).

Для образцов, синтезированных при концентрации ПСА 0.02 моль/л, зависимости имели такой же характер, как на рис. 8, однако абсолют-

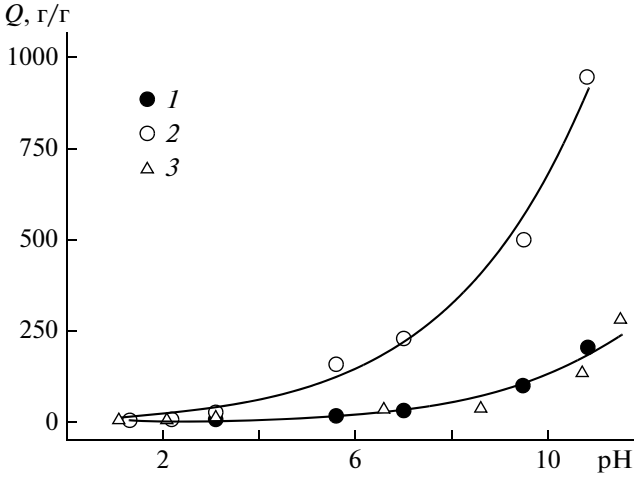


Рис. 7. Зависимость степени набухания Q от pH среды для композиционных систем ПАК-1–полипиррол (*1*), ПАК-2–полипиррол (*2*) и матрицы ПАК-1 (*3*).

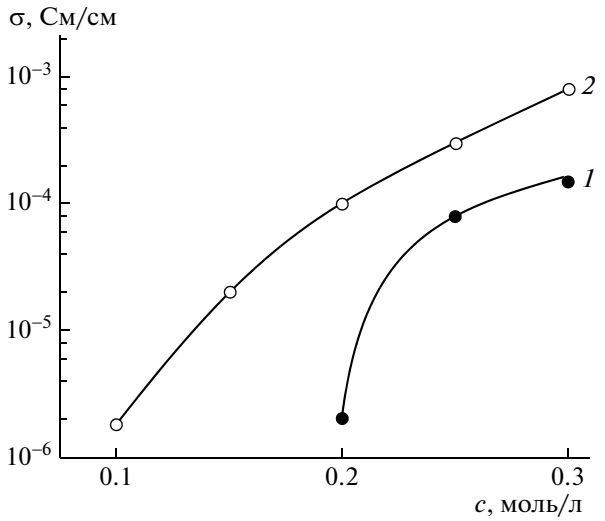


Рис. 8. Электропроводность композиционных систем ПАК-1–полипиррол (*1*) и ПАК-2–полипиррол (*2*), полученных при концентрации окислителя 0.01 моль/л и вариации концентрации мономера.

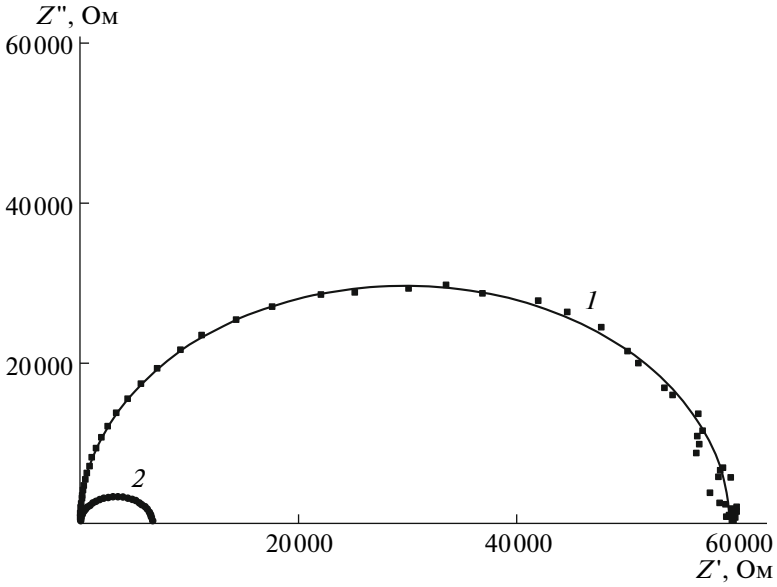


Рис. 9. Годографы электрического импеданса для образцов композиционных систем на основе ПАК-1 (*1*) и ПАК-2 (*2*), полученных при $c_{\text{пиррол}} = 0.25$ моль/л. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по эквивалентной схеме.

ные значения проводимости у них были на порядок ниже, чем у композитов, полученных при 0.01 моль/л. Образцы, синтезированные при концентрации ПСА 0.05 моль/л, обладали электропроводностью на уровне или ниже предела измерений используемого прибора (около 10^{-6} См/см). Наблюдаемое отрицательное воздействие повышения концентрации раствора на второй стадии синтеза на электропроводящие характеристики композитов является еще одним подтверждением того, что предельное содержание фазы полипиррола определяется деструктивным действием раствора окислителя на сетчатую структуру геля.

Следует отметить, что достигнутые в настоящей работе величины электропроводности 10^{-2}–10^{-3} См/см сопоставимы со значениями для композитов данного типа, описанных в литературе [10–12]. Кроме того, композиты с наибольшим уровнем электропроводности характеризуются весьма высокими для таких систем значениями степени набухания в воде, которые достигают 40.

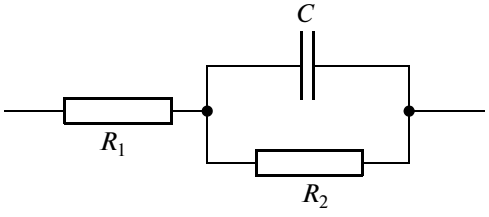


Рис. 10. Эквивалентная схема для расчета параметров переноса заряда.

Для изучения механизма переноса заряда в композитах был использован метод импедансной спектроскопии. Представленные на рис. 9 годографы электрического импеданса (иначе называемые диаграммами Найквиста) для композитов на основе различных матриц ПАК представляют собой почти идеальные полуокружности с центром, лежащим на оси абсцисс, и несколько смещенные вправо по реальной оси. Подобный вид импедансных кривых свидетельствует о наличии в системе релаксационного процесса, близкого к дебаевской модели. Механизм переноса заряда, соответствующий наблюдаемой зависимости, может быть смоделирован в виде электрической схемы, состоящей из последовательного соединения резистора R_1 с параллельно связанными резистором R_2 и конденсатором C (рис. 10). Для проверки адекватности выбранной эквивалентной схемы был проведен расчет параметров R_1, R_2 и C с помощью специализированной программы EIS–Spectrum Analyzer. На рис. 9 показано, что полученные из эксперимента и построенные с использованием эквивалентных схем годографы совпадают.

Согласно работе [13], электрическая цепь, представленная на рис. 10, является простейшей моделью аморфного полупроводника с прыжковым механизмом переноса заряда. Величина сопротивления R_1 определяется по пересечению левого (высокочастотного) конца полуокружности с осью Z', однако визуально эта точка не заметна в представленных на рис. 9 годографах, поскольку для всех образцов соответствующие ей значения сравнительно невелики и составляют 0.05–0.10 Ом. Резистор R_1 предположительно описывает

общий объемный перенос заряда через композит. Для всех образцов значение R_1 оказывается сопоставимым с собственным сопротивлением чистого полипиррола (10^{-3}–10^{-1} Ом см), что позволяет предполагать наличие в образцах сквозной объемной проводящей фазы. В то же время необходимо учитывать возможный вклад в данную величину контактных эффектов на границе электрод–образец.

Параллельно расположенные элементы R_2 и C относятся к процессам переноса заряда между глобулами полипиррола и зависят как от их размера, так и от характера их распределения в объеме композиционной системы. Очевидно, что соответствующие элементам R_2 и C процессы дают основной вклад в общее электрическое сопротивление композита. Резистор R_2 отвечает реальной составляющей сопротивления, обусловленной перескоками носителей заряда между электропроводящими островками полипиррола, тогда как емкость C соответствует мнимой составляющей импеданса, связанной с поляризуемостью непроводящих промежуточных зон в переменном электрическом поле.

Величину R_2 можно определить из экспериментальной кривой годографа (рис. 10) как пересечение правого (низкочастотного) конца полуокружности с осью Z'. Емкость C подчиняется соотношению

$$C = \frac{1}{2\pi f_{max} R_2},$$

где f_{max} – частота электрического тока, соответствующая точке на вершине полуокружностей (рис. 9).

Результаты обработки годографов импеданса и эквивалентной схемы приведены в табл. 2. Более высокое значение R_2 для композиционной системы ПАК-1–полипиррол,чем для ПАК-2–полипиррол, объясняется тем, что содержание электропроводящей фазы полипиррола в ней меньше, чем в образцах ПАК-2–полипиррол. Примечательно, что величина активного сопротивления R_2 исследуемых образцов отличается почти в 10 раз, тогда как массовое содержание полипиррола в композитах различается не более, чем на 100%. Данное явление, возможно, связано с проявлением порога перколяции проводимости, который наблюдается для подобных систем при содержании электропроводящей фазы порядка 15–30% [14]. Заметим, что величина R_2 практически совпадает с измеренным статическим сопротивлением образцов (на постоянном токе).

Значение емкости C, отражающее реактивное сопротивление, несколько выше для образца ПАК-1–полипиррол, чем для ПАК-2–полипиррол (табл. 3). Эта величина, скорее всего, находится в сложной зависимости от морфологических характеристик матриц ПАК-1 и ПАК-2 и распределения частиц полипиррола в композитах на их основе (рис. 3). Интерпретация процессов, отвечающих за вклад в величину C для данных композиционных систем, требует дополнительных исследований структуры систем и релаксационных процессов.

Таблица 3. Содержание полипиррола x в композиционных системах ПАК–полипиррол и параметры соответствующей им эквивалентной электрической схемы, рассчитанные по рис. 9

Образец	x, %	R_2, кОм	C, пкФ
ПАК-2– полипиррол	18	6.6	39
ПАК-1– полипиррол	10	59.4	47

Таким образом, разработанный способ формирования электропроводящей фазы в объеме гидрогеля позволил получить композиционные системы, сочетающие электропроводность полипиррола и способность ПАК к значительному изменению размеров в процессе набухания в воде. Установлено, что в ходе синтеза полипиррола происходят изменения в матрице ПАК, связанные с частичным разрушением ее сетчатой структуры. Показано, что полипиррол формируется в виде сферических частиц, распределенных во всем объеме гидрогеля ПАК. Характер распределения полипиррола и его объемное содержание зависят от степени сшивки исходной матрицы ПАК и оказывают определяющее влияние на набухание композитных гидрогелей и их электропроводность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ali T.O.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. № 12–13. P. 3918.
2. *Guo M.Y., Wei Y., MacDiarmid A.G., Lelkers P.I.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 13. P. 2705.
3. *Han G., Shi G.* // Thin Solid Film. 2007. V. 515. P. 6986.
4. *Wu Y., Alici G., Sprinks G.M., Wallace G.G.* // Synth. Met. 2006. V. 156. № 16–17. P. 1017.
5. *Tang Q., Lin J., Wu J., Zhang C., Hao S.* // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. № 3. P. 332.
6. *Tang Q., Wu J., Sun H., Fan S., Hu D., Lin J.* // Carbohydr. Polym. 2008. V. 73. № 3. P. 473.
7. *Rapi S., Bocchi V., Gardini G.P.* // Synth. Met. 1988. V. 24. № 3. P. 217.
8. *Machida S., Miyata S., Techagumpuch A.* // Synth. Met. 1989. V. 31. № 3. P. 311.
9. *Смирнов М.А.* Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 2007.
10. *Gangopadhyay R., De A.* // Synth. Met. 2002. V. 132. № 1. P. 21.
11. *Chakraborty M., Mukherjee D.C., Mandal B.M.* // Synth. Met. 1999. V. 98. № 3. P. 193.
12. *Zoppi R.A., Paoli M.-A.D.* // Polymer. 1996. V. 37. № 10. P. 1999.
13. *Dyre J.C.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2456.
14. *Ho C.-H., Liu C.-D., Hsieh C.-H., Hsieh K.-H., Lee S.-N.* // Synth. Met. 2008. V. 158. P. 630.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 78–87

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:539.2.536.4

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИВИВКИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ К ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОМУ МОНТМОРИЛЛОНИТУ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНОГО НАНОКОМПОЗИТА[1]

© 2011 г. А. П. Коробко*, С. В. Крашенинников*, И. В. Левакова*, С. Н. Дрозд*, С. Н. Чвалун*, В. В. Николаев, М. А. Щербина*, С. В. Чердынцева***

** Федеральное государственное унитарное предприятие*
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10
*** Общество с ограниченной ответственностью "Гален"*
428008 Чебоксары, ул. Комбинатская, 4

Поступила в редакцию 22.04.2010 г.
Принята в печать 08.06.2010 г.

Обнаружена возможность некатализированной химической прививки эпоксидного олигомера к поверхности пластин монтмориллонита в результате реакции эпоксидных групп с гидроксильными группами органического модификатора слоистого алюмосиликата. Исследовано влияние прививки на структуру и теплостойкость отвержденного эпоксидного нанокомпозита. Показано, что полная эксфолиация частиц монтмориллонита на индивидуальные пластины является необходимым, но недостаточным условием для увеличения температуры стеклования нанокомпозита по сравнению с таковой у исходной матрицы. Существенно более значительный вклад в увеличение температуры стеклования вносит прививка молекулярных цепей эпоксида к поверхности пластин алюмосиликата, т.е. образование наряду с физическими связями прочных ковалентных связей матрица–алюмосиликат, приводящее к формированию более частой трехмерной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы широко используются в качестве основы для получения эпоксидных отверждаемых материалов: покрытий, клеев (адгезивов), заливочных компаундов, связующих для армированных пластиков в гражданских и специальных отраслях промышленности [1, 2].

Отвержденные эпоксидные композиции благодаря своим механическим свойствам (высокий модуль, низкая ползучесть), химической стойкости, низкой усадке при отверждении, относительно невысокой стоимости имеют значительные преимущества по сравнению с другими термореактивными полимерами [3, 4].

Тем не менее для многих приложений представляется желательным повышение таких характеристик эпоксидных полимеров, как ударная вязкость (уменьшение хрупкости), барьерные свойства (уменьшение проницаемости), сопротивляемость пламени (снижение горючести), термо- и теплостойкость (повышение температуры стеклования).

В последние годы интенсивно разрабатывается подход к улучшению комплекса свойств полимерных материалов (как термопластов, так и термореактопластов) включением в их состав слоистых алюмосиликатов, т.е. подход, связанный с созданием силикат-полимерных нанокомпозитов [5–9]. Имея толщину слоев в 1 нм при большом отношении поперечных размеров к толщине (порядка 1000), алюмосиликаты способны радикальным образом улучшать многие свойства большого числа полимеров при относительно малых концентрациях [10–13].

Одной из таких важных характеристик полимеров, в том числе и эпоксидных, является их теплостойкость. Известен выдающийся пример, когда температура размягчения найлона-6 (полукристаллического полимера) была повышена за счет введения нескольких процентов алюмосиликата более чем в 2 раза [14]. Теплостойкость полностью аморфных термопластов при использовании правильно подобранных алюмосиликатов,

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Агентства по науке и инновациям Министерства образования и науки РФ (код проекта 02.513.11.3445).

E-mail: korobko@cc.nifhi.ac.ru (Коробко Анатолий Петрович).

как правило, также имеет тенденцию к увеличению [15–18].

Обычно принято считать, что улучшение свойств (в том числе теплостойкости) силикат-полимерных нанокомпозитов непосредственно связано с полной эксфолиацией силикатных пластинок в полимере. Это правило, однако, не всегда оправдывается применительно к эпоксидным полимерам (типичным представителям термореактопластов) и особенно к эпоксидным полимерам, находящимся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии (имеющим высокую температуру стеклования).

Механизм влияния алюмосиликатов на температуру стеклования эпоксидных нанокомпозитов до сих пор остается невыясненным, несмотря на многочисленные исследования. Многие авторы отмечают снижение температуры стеклования при введении в эпоксидную матрицу алюмосиликатов с различными органическими модификаторами [19–24]. Так, в работе [21] исследовано влияние органомодифицированного слоистого силиката на температуру стеклования нанокомпозитов на основе различных би- и многофункциональных эпоксидных смол. Во всех случаях отмечено значительное (на 10 градусов и более) снижение T_c. При этом авторы тщательно контролировали содержание остаточных эпоксидных групп, которое не превосходило в худшем случае 4%. Авторы предположили, что происходит уменьшение плотности сшивки на границе раздела фаз силикат–отвержденная эпоксидная матрица, хотя четких корреляций между поведением свободного объема и T_c найдено не было. Аналогичное объяснение уменьшения температуры стеклования дано в работе [22], где высказано предположение, что уменьшение плотности сшивки в межфазной области происходит в результате гомополимеризации эпоксидной смолы. Авторы работ [23, 24] считают, что межфазная область пластифицирована длинноцепочечными алкильными радикалами органического модификатора, что и является причиной снижения T_c.

Имеются работы, в которых не отмечено сколько-нибудь значимого влияния алюмосиликатов на теплостойкость эпоксидных нанокомпозитов [25, 26].

Авторы ряда работ, наблюдавшие некоторое увеличение (на ~10°C) температуры стеклования при введении алюмосиликатов в эпоксидную матрицу [27–29], полагают, что оно связано с молекулярным взаимодействием на границе раздела эпоксид–алюмосиликат, приводящим к ограничению подвижности полимерных сегментов в межфазной области. Необходимо особенно отметить работу [27], в которой исследованы условия реакции гидроксильных групп органического модификатора с компонентами эпоксидной системы ангидридного отверждения под влиянием катализатора аминного типа [30]. В ней, однако, достигнут весьма скромный эффект увеличения температуры стеклования (всего около 7 градусов).

Ранее нами показано [31, 32], что теплостойкость эпоксидного полимера, отверждаемого триэтаноламинтитанатом, может быть значительно повышена при введении органомодифицированных алюмосиликатов, органомодификаторы которых содержат различные функциональные группы. Так, при использовании силиката с гидроксильными группами в составе модификатора температура стеклования возрастает на 27 градусов и более [32].

В настоящей работе исследована возможность значительного увеличения теплостойкости эпоксидного нанокомпозита не только в результате эксфолиации частиц алюмосиликата, но и, главным образом, благодаря некатализированной химической прививке эпоксидных групп к поверхности пластин алюмосиликата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования служили эпоксидные нанокомпозиты на основе двух эпоксидных матриц.

Первая матрица (**матрица I**) представляла собой эпоксидную смолу КДА-2, отверждаемую полиамином Б. Эпоксидная смола КДА-2 (ТУ 2225-032-00203306-97) – смесь смол ЭД-20 и ДЭГ-1. Смола ЭД-20 является продуктом конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропана при соотношении 2.5 : 1 в присутствии щелочи (ГОСТ 10587-84). Алифатическая смола ДЭГ-1 – продукт конденсации эпихлоргидрина с диэтиленгликолем (ТУ 2225-527-00203521-98). Последняя смола применяется в качестве эластифицирующего агента. Отвердитель полиамин Б синтезируют путем конденсации формальдегида в присутствии избытка анилина (ТУ 2473-342-05763441-2001).

Второй эпоксидной матрицей (**матрица II**) для нанокомпозитов служила смола ЭД-20, отверждаемая также полиамином Б.

Содержание отвердителя в обеих матрицах было одинаковым.

Выбранные эпоксидные связующие широко применяются в промышленности при производстве композиционных материалов, в том числе для строительной индустрии.

В качестве наномодификатора эпоксидных матриц взят органомодифицированный слоистый алюмосиликат монтмориллонит (**ММТ**) марки Cloisite 30B (производитель – “Southern Clay Products Inc.”, США, далее ММТ-30В). Ор-

ганический модификатор алюмосиликата представляет собой четвертичную аммониевую соль *бис*-(2-гидроксиэтил)метилалкиламмоний хлорид. Состав алкильного радикала следующий: ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14. По данным производителя концентрация органомодификатора в ММТ равна 90 мэкв/100 г, средний размер частиц 6 мкм, содержание влаги менее 2%.

ММТ-30В перед использованием сушили при температуре 95–100°C в течение 4–5 ч (до остаточного давления не менее 0.01 Па). При этих условиях деструкции органического модификатора не наблюдается [33].

Синтез нанокомпозитов

Нанокомпозиты на основе матриц I и II получали механическим и механотермическим методами.

Механический метод включает стадию интенсивного механического смешения взятых в необходимом соотношении компонентов в смесителе с высокооборотной мешалкой и стадию ультразвуковой обработки. Полученную дисперсию после вакуумирования практически до полного удаления газовых включений выдерживали в течение одних суток при комнатной температуре и затем отверждали 2 ч при 120°C и 1 ч при 130°C.

В основу механотермического метода получения нанокомпозитов положен принцип механотермического диспергирования ММТ-30В в среде эпоксидного олигомера с помощью "шаровой мельницы". В лабораторном варианте метода "шаровую мельницу" моделировали с помощью толстостенной стеклянной ампулы с металлическими шарами.

Размер ампулы подбирали таким образом, чтобы эффективно перемешивать около 10 г композиции. Ампулу с навеской композиции вакуумировали сначала при комнатной температуре, затем при 60°C до остаточного давления не выше 0.01 Па. После достижения глубокого вакуума ампулу отпаивали от установки и помещали в воздушный термостат (120°C). Содержимое ампулы периодически перемешивали путем интенсивного встряхивания. Процесс проводили в течение нескольких дней до превращения изначально мутной суспензии в слабо опалесцирующий "раствор".

Полученный "раствор" смешивали с отвердителем, вакуумировали и после выдержки в течение одних суток при комнатной температуре отверждали 2 ч при 120°C и 1 ч при 130°C.

Механическим методом получали нанокомпозиты из обоих эпоксидных связующих. Механотермический метод предварительного диспергирования алюмосиликата в эпоксидной смоле использовали для получения нанокомпозитов на основе матрицы I. В условиях механотермического диспергирования ММТ-30В в эпоксидной смоле КДА-2 происходит не только интеркаляция/эксфолиация, но и прививка эпоксидных групп к поверхности пластин ММТ-30В.

Методы исследования

Структурные исследования синтезированных композитов, включающих слоистые силикаты, проводили методом рентгеновской дифракции в малых углах с помощью малоугловой камеры КРМ-1 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, щелевая коллимация пучка). Изучали как порошок и "раствор", помещенные в тонкие стеклянные капилляры (толщина стенки $d = 0.1$ мм), так и пластины толщиной 1 мм отвержденных исходных матриц и нанокомпозитов на их основе. Для определения абсолютной интенсивности рассеяния нормировали измеренные значения на интенсивность первичного пучка, толщину образца и ослабление образцом.

Инвариант рассеяния находили как интеграл абсолютной интенсивности в координатах $I\varphi$ от φ. Для расчета теоретического инварианта использовали модель рассеяния двухфазной системой, в которой одна фаза представлена полимерной матрицей (плотность $\rho_1 = 1.196$ г/см^3, отношение электронной плотности к макроскопической $\sigma_1 = \Sigma Z_i/\Sigma M_i = 0.535$), а другая – чешуйками монтмориллонита ($\rho_2 = 2.86$ г/см^3, $\sigma_2 = 0.500$, объемная доля α):

$$\langle \Delta\eta \rangle^2 = (\rho_1\sigma_1 - \rho_2\sigma_2)^2\alpha(1-\alpha)$$

Степень эксфолиации оценивали по соотношению вкладов соответствующих пиков в общий инвариант рассеяния.

Теплофизические параметры получали методом ДСК с помощью модернизированного термоанализатора "DuPont TA-990" с приставкой ДСК.

ИК-спектры на пропускание записывали в ИК-Фурье-спектрометре "Bruker Equinox 55S" (условия съемки: разрешение 2 см$^{-1}$, диафрагма 1.85, 100 сканирований). Компоненты в жидком состоянии изучали на просвет в виде капиллярного слоя между окошками KBr.

Кинетику набухания отвержденных образцов в среде ацетона изучали весовым методом (весы ВЛР-20 г М, точность определения массы ±0.05 мг, относительная погрешность измерений 1%). По кинетическим кривым определяли равновесную степень набухания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прививка эпоксидных групп к поверхности пластин ММТ-30В

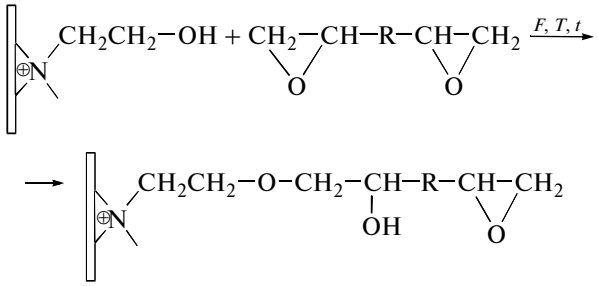
Известно, что эпоксидные группы могут вступать в реакцию образования ковалентных связей с гидроксильными группами спиртового типа. Наряду с аминным катализом [30] описана реакция эпоксидных и гидроксильных групп кремнезема под влиянием катализатора кислой природы [34].

Мы обнаружили возможность некатализированной химической прививки эпоксидных молекул к поверхности пластин ММТ-30В при его диспергировании в жидкой смоле КДА-2 механотермическим методом. Образование слабо опалесцирующего "раствора" слоистого силиката в жидковязком эпоксидном олигомере косвенно свидетельствует о том, что происходит не только интеркаляция (внедрение) молекул олигомера в галерейное пространство силиката, но и, возможно, эксфолиация некоторого количества частиц ММТ-30В на отдельные пластины. Эти процессы облегчены наличием в структуре органического модификатора гидроксильных групп, обладающих химическим сродством к гидроксильным и эпоксидным группам олигомера.

Прямым подтверждением образования интеркалированной/эксфолиированной структуры в системе ММТ-30В–КДА-2 являются данные малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 1 приведена кривая рассеяния для "раствора" жидкой эпоксидной смолы КДА-2 с 2 мас. % силиката ММТ-30В, полученного механотермическим методом. Сравнение данной кривой с приведенной здесь же кривой рассеяния для свободного порошка ММТ-30В показывает, что межслоевое расстояние в силикате возрастает с 1.85 до 4.1 нм. Это означает, что в описанных условиях достигается высокая степень раздвижения индивидуальных пластин силиката. Можно предполагать, что некоторая доля пластин ММТ находится также и в эксфолиированном состоянии.

Образование интеркалированной/эксфолиированной системы сопровождается химической прививкой молекул эпоксидной смолы к поверхности алюмосиликатных пластин в результате реакции эпоксидных групп с гидроксильными группами органомодификатора.

Схему реакции можно представить следующим образом:



Глубина протекания реакции зависит от интенсивности механического воздействия F, температуры T и времени t.

В результате прививки должно уменьшаться содержание эпоксидных групп и увеличиваться количество простых эфирных связей.

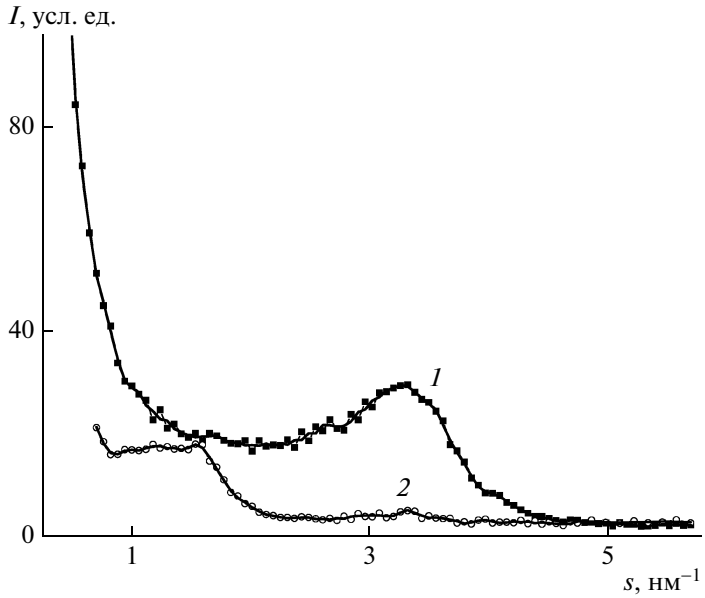


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для порошка ММТ-30В (*1*) и неотвержденной эпоксидной смолы КДА-2 с 2 мас. % ММТ-30В после механотермического воздействия (*2*).

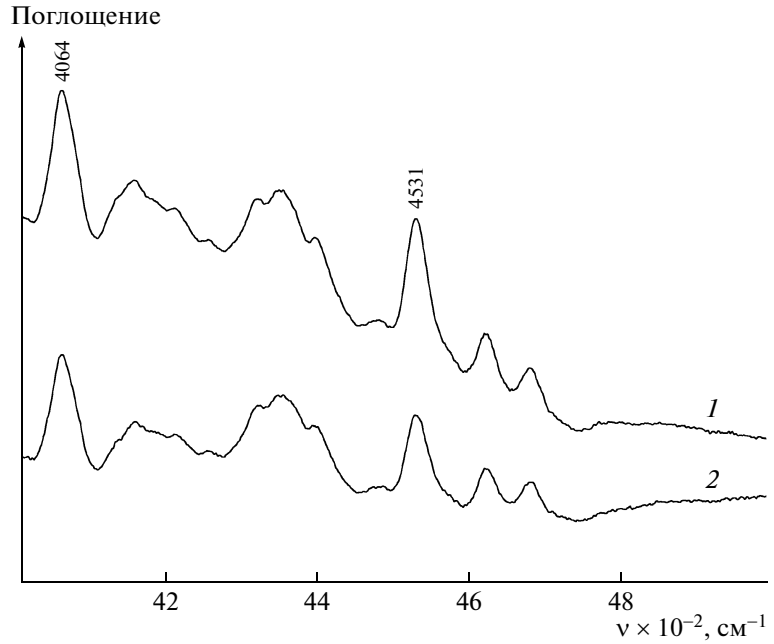


Рис. 2. ИК-спектры в ближней области для исходной смолы КДА-2 (*1*) и неотвержденной смолы КДА-2 с 2 мас. % ММТ-30В после механотермического воздействия (*2*).

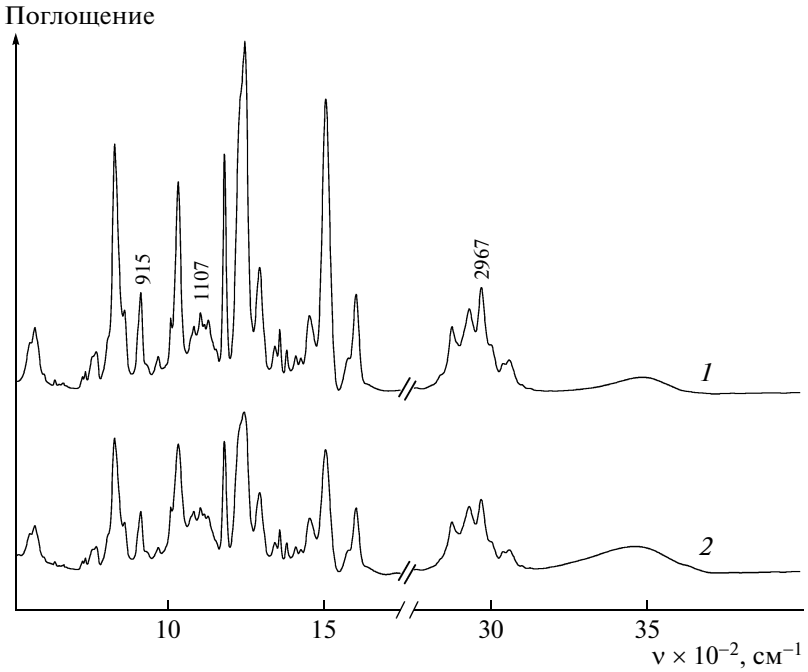


Рис. 3. ИК-спектры в средней области для исходной смолы КДА-2 (*1*) и неотвержденной смолы КДА-2 с 2 мас. % ММТ-30В после механотермического воздействия (*2*).

Отметим, что в силу экранирования слоями тетраэдров гидроксильные группы алюмосиликата, находящиеся в октаэдрическом слое, не доступны для химических реагентов типа эпоксидной смолы.

Для подтверждения справедливости приведенной схемы были исследованы ИК-спектры исходной смолы КДА-2 и образца, полученного механотермическим диспергированием ММТ-30В в смоле КДА-2 при 120°С в течение 35 ч. На

Таблица 1. Изменение содержания эпоксидных и эфирных групп при механотермической обработке образца КДА-2, содержащего 2.0 мас. % ММТ-30В

Образец	D_{4531}/D_{4064}	D_{915}/D_{2967}	D_{1107}/D_{2967}	Содержание эпоксидных групп, %		Содержание эфирных групп, %
				по полосе 4531 $см^{-1}$	по полосе 915 $см^{-1}$	
КДА-2	0.9024	0.7926	0.5040	100	100	100
КДА-2 + 2% ММТ-30В	0.7308	0.6773	0.6098	81	85	121

рис. 2 представлены ИК-спектры, записанные в ближней области. Полоса поглощения при 4531 $см^{-1}$ характеризует эпоксидные группы, а полоса поглощения при 4064 $см^{-1}$ относится к фенильным группам. Полоса поглощения фенильной группы может служить внутренним стандартом [35].

Анализ изменения содержания эпоксидных и простых эфирных групп –С–О–С– в результате химической реакции в тех же образцах проведен также по полосам в средней области спектра (рис. 3). Полоса поглощения при 915 $см^{-1}$ соответствует эпоксидным группам [35], а полоса поглощения при 1107 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям ν(СО) в группе атомов $-CH_2CH_2-O-$ [36]. В этом случае в качестве внутреннего стандарта использована полоса поглощения при 2967 $см^{-1}$ (валентные колебания групп $-CH_3$).

Результаты количественной обработки спектральных данных приведены в табл. 1. Видно, что содержание эпоксидных групп уменьшается в результате прививки на 15–19%, а количество эфирных связей возрастает примерно на такую же величину.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при механотермическом воздействии на систему эпоксидная смола–ММТ-30В происходят интеркаляция/эксфолиация и химическая прививка эпоксидных молекул к поверхности пластин силиката в результате некатализированной реакции эпоксидных групп с гидроксильными группами органического модификатора.

Исследование равновесной степени набухания

Индивидуальные пластины силиката, находящиеся в эксфолиированном состоянии, с привитыми к их поверхности молекулами эпоксидной смолы можно рассматривать как гиперразветвленный эпоксидный олигомер, выполняющий при отверждении эпоксидной системы роль многофункциональных узлов разветвления. Наличие таких узлов неизбежно должно приводить к увеличению частоты трехмерной сетки и к уменьшению степени набухания в термодинамически "хороших" растворителях.

В табл. 2 представлены данные о равновесной степени набухания отвержденных образцов нанокомпозитов на основе матриц I и II и исходных отвержденных матриц I и II. Степень конверсии эпоксидных групп в отвержденных образцах по данным ИК-спектроскопии составляла 98–99%. Из таблицы следует, что отвержденная исходная матрица I и нанокомпозит на ее основе, полученный механическим методом, т.е. в условиях относительно короткого времени воздействия повышенной температуры, имеют практически одинаковую равновесную степень набухания (28.7 и 28.2% соответственно). Равновесная степень набухания нанокомпозита с таким же содержанием ММТ, приготовленного в условиях механотермического воздействия, в 4 раза меньше (7.1%). Эпоксидная матрица II и нанокомпозит на ее основе имеют приблизительно одинаковую равновесную степень набухания (9.1 и 9.5%). Относительно невысокая степень набухания эпоксидной композиции II объясняется более частой сеткой в связи с отсутствием в ее составе эластифицирующего компонента.

Таким образом, низкая скорость некатализированной реакции эпоксидных и гидроксильных групп не приводит к увеличению частоты сетки и в отвержденном нанокомпозите на основе матрицы II с 3 мас. % алюмосиликата по сравнению с исходной матрицей II.

Таблица 2. Равновесная степень набухания Q_e образцов нанокомпозитов на основе двух эпоксидных матриц

Матрица	Содержание ММТ, мас. %	Метод синтеза нанокомпозита	Q_e, %
I	0	–	28.7
	1.6	Механический	28.2
	1.6	Механотермический	7.1
II	0	–	9.1
	3.0	Механический	9.5

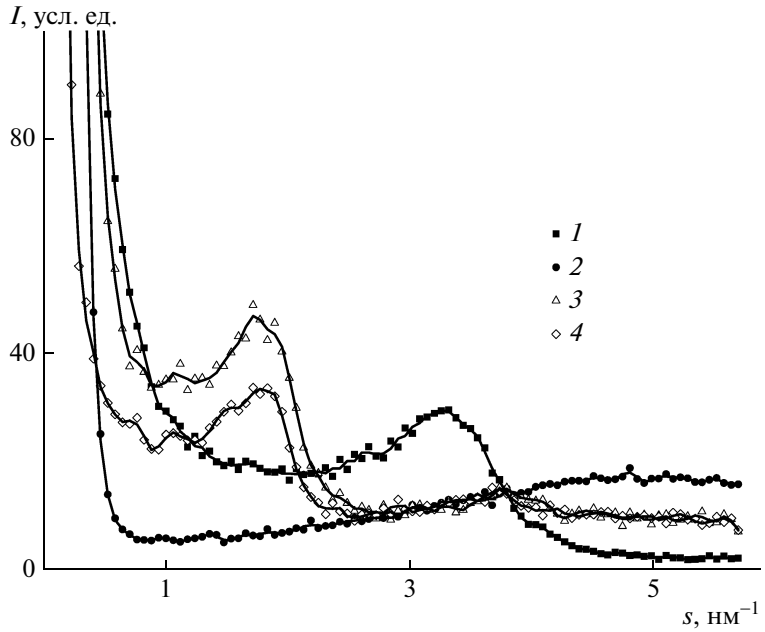


Рис. 4. Малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В (*1*), исходной матрицы I (*2*) и отвержденных нанокомпозитов с матрицей I и 1.6 мас. % порошка ММТ-30В, полученных механотермическим (*3*) и механическим методами (*4*).

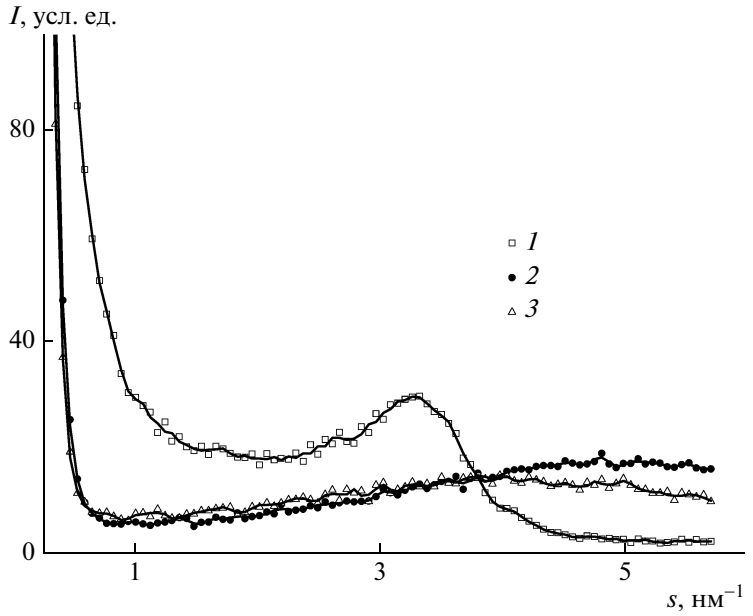


Рис. 5. Малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В (*1*), исходной эпоксидной матрицы II (*2*) и нанокомпозита на ее основе с 3 мас. % ММТ-30В, полученного механическим методом (*3*).

Структура нанокомпозитов на основе матриц I и II

На рис. 4 представлены малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В и отвержденной исходной матрицы I, а также отвержденных нанокомпозитов с матрицей I и 1.6 мас. % порошка ММТ-30В, полученных механотермическим и механическим методами. Видно, что для обоих нанокомпозитов положения максимумов значительно смещены по сравнению с таковыми в исходном порошке. Оказалось, что интегральная интенсивность рассеяния для образца с матрицей I и 1.6 мас. % ММТ-30В, полученного механотермическим методом, практически соответствует теоретической величине (~90%) и сосредоточена в исследованном диапазоне углов (размер частиц

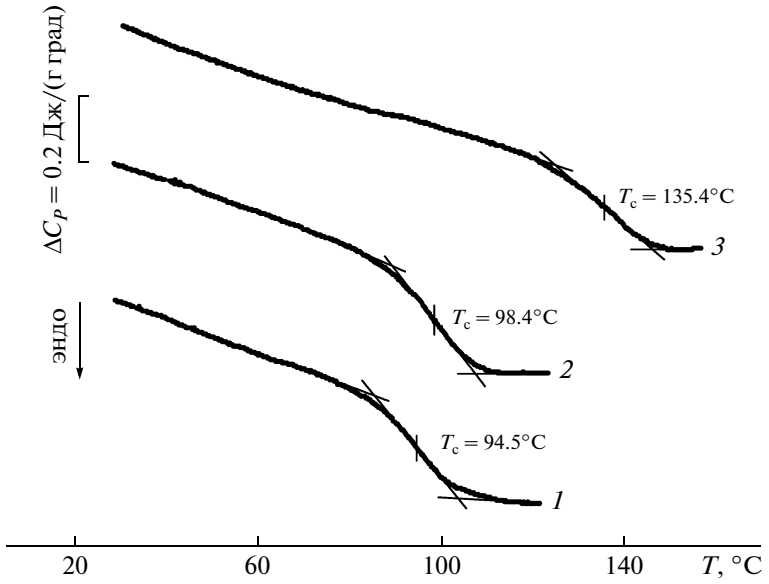


Рис. 6. Кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы I (*1*) и нанокомпозитов на ее основе с 1.6 мас. % ММТ-30В, полученных механическим (*2*) и механотермическим методом (*3*).

1.5–110 нм). В то же время для аналогичного образца, полученного механическим методом, измеренный инвариант рассеяния заметно ниже и не превышает 70% от теоретической величины. Это наблюдение позволяет сделать вывод, что в последнем образце присутствует существенная доля крупных агрегатов монтмориллонита с размерами более 100 нм.

Малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В, исходной эпоксидной матрицы II и нанокомпозита с матрицей II и 3 мас. % порошка ММТ-30В приведены на рис. 5. Образец нанокомпозита приготовлен механическим методом (интенсивное механическое смешение в сочетании с ультразвуковой обработкой). Как видно, в этом случае достигается полная эксфолиация частиц силиката, о чем свидетельствует отсутствие максимума порошка на кривой рассеяния для нанокомпозита. Наблюдаемый эффект можно объяснить существенно большей вязкостью эпоксидной матрицы II и высоким уровнем достигнутых в процессе смешения сдвиговых напряжений.

Результаты количественной обработки данных малоуглового рентгеновского рассеяния представлены в табл. 3. Отклонение от теоретического инварианта можно объяснить не только различиями в структуре нанокомпозитов, но и точностью измерения, складывающейся из ошибки в дозировке компонентов при приготовлении образцов (содержание ММТ не превышает 1 об. %), определении плотности отвержденных образцов, измерении интенсивности рассеяния и т.д. Таким образом, можно заключить, что по количеству интеркалированных и эксфолиированных частиц ММТ-30В нанокомпозиты с матрицей I, полученные разными методами, достаточно близки.

Теплофизические свойства нанокомпозитов на основе матриц I и II

Можно предполагать, что создание многофункциональных узлов разветвления благодаря химической прививке эпоксидных молекул к поверхности эксфолиированных нанопластин си-

Таблица 3. Результаты количественной обработки данных малоуглового рентгеновского рассеяния

Образец	Содержание ММТ-30В, мас. %	$s = 4\pi\sin\theta/\lambda$, нм$^{-1}$	$d_{001} = 2\pi/s$, нм	Доля интеркалированного порошка, %	Доля эксфолиированного порошка, %
Порошок ММТ-30В	100	3.40	1.85	–	–
Композит с матрицей I*	1.6/1.6	1.795/1.850	3.5/3.4	76/53	14/15
Композит с матрицей II**	3.0	–	–	–	100

* В числителе – данные, полученные механотермическим методом, в знаменателе – механическим.
** Механический метод.

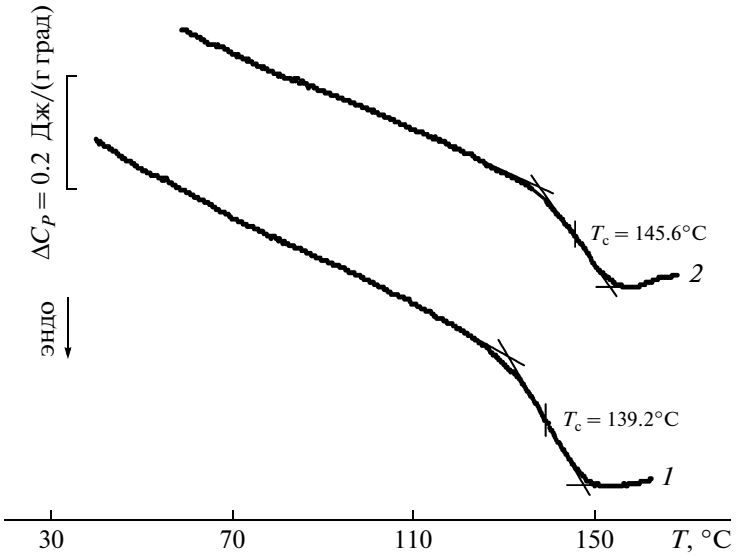


Рис. 7. Кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы II (*1*) и нанокомпозита на ее основе (механический метод) с 3.0 мас. % ММТ-30В (*2*).

ликата должно приводить к росту теплостойкости нанокомпозита, т.е. к увеличению его температуры стеклования.

Кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы I и нанокомпозитов на ее основе с 1.6 мас. % ММТ-30В, полученных механическим и механотермическим методами, приведены на рис. 6. Из данных рисунка следует, что в нанокомпозите с привитыми цепями эпоксида температура стеклования повышена по сравнению с системой без прививки гораздо сильнее, хотя степень эксфолиации частиц силиката в обоих образцах примерно одинакова.

На рис. 7 показаны кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы II и нанокомпозита на ее основе с полностью эксфолиированной структурой ММТ-30В, полученной механическим методом. Видно, что и в случае полной эксфолиации частиц силиката, но при отсутствии прививки, прирост температуры стеклования значительно меньше, чем в привитом нанокомпозите.

Таблица 4. Теплофизические параметры исследованных отвержденных образцов

Матрица	Содержание ММТ-30В, мас. %	T_c, °C	ΔC_p, Дж/(г град)
I	0	94.5	0.254
	1.6	98.4	0.247
	1.6	135.4	0.214
II	0	139.2	0.184
	3.0	145.6	0.147

Количественная обработка данных ДСК приведена в табл. 4, из которой следует, что ограничение подвижности сегментов эпоксидных цепей в образце с матрицей I и химической прививкой сопоставимо с таковым в образце с матрицей II без прививки при существенно меньшем содержании эксфолиированных пластин ММТ.

Авторы выражают благодарность Н.А. Шмаковой за помощь в получении ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Norgan R.J., Mones E.T., Steele W.J.* // Polymer. 1982. V. 23. № 2. P. 295.
2. *Lee J.Y., Shim M.J., Kim S.W.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 2. P. 479.
3. *Пакен А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
4. *May C.A.* Epoxy Resins. New York: Marcel Dekker, 1998.
5. *Rong J.F., Jing Z.H., Li H.Q., Sheng M.* // Macromol. Rapid. Commun. 2001. V. 22. № 5. P. 329.
6. *Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 1. P. 137.
7. *Fornes T.D., Hunter D.L., Paul D.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 5. P. 1793.
8. *Rao Y.Q., Pochan J.M.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 2. P. 290.
9. *Zax D.B., Yang D.K., Santos R.A., Hegemann H., Giannelis E.P., Manias E.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 6. P. 2945.
10. *Lan T., Pinnavaia T.J.* // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 12. P. 2216.
11. *Wang Z., Pinnavaia T.J.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 7. P. 1820.

12. *LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia N.J.* // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. № 1–2. P. 11.
13. *Alexandre M., Dubois P.* // Mater. Sci. Eng. R. 2000. V. 28. № 1–2. P. 1.
14. *Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 7. P. 1755.
15. *Tran T.A., Said S., Grohens Y.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 9. P. 3867.
16. *Li Y.Q., Ishida H.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. P. 6513.
17. *Panek G., Schleidt S., Mao Q., Wolkenhauer M., Spiess H.W., Jeschke G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 6. P. 2191.
18. *Zhang X., Loo L.S.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 14. P. 5196.
19. *Xu W.-B., Bao S.-P., He P.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. № 4. P. 842.
20. *Becker O., Varley R., Simon G.* // Polymer. 2002. V. 43. № 16. P. 4365.
21. *Becker O., Cheng Y.-B., Varley R.J., Simon G.P.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1616.
22. *Kornmann X., Thomann R., Mulhaupt R., Finter J., Berglund L.A.* // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. № 9. P. 1815.
23. *Roman F., Montserrat S., Hutchinson J.M.* // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2007. V. 87. № 1. P. 113.
24. *Miyagawa H., Misra M., Drzal L.T., Mohanty A.K.* // J. Polym. Environment. 2005. V. 13. № 2. P. 87.
25. *Isik I., Yilmazer U., Bayram G.* // Polymer. 2003. V. 44. № 20. P. 6371.
26. *Balakrishnan S., Start P.R., Raghavan D., Hudson S.D.* // Polymer. 2005. V. 46. № 25. P. 11255.
27. *Messersmith P.B., Gianellis E.P.* // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 10. P. 1719.
28. *Brown J.M., Curliss D., Vaia R.A.* // Chem. Mater. 1998. V. 12. № 11. P. 3376.
29. *Zhou G., Movva S., Lee L.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. № 6. P. 3720.
30. *Tanzer W., Reinhardt S., Fedtke M.* // Polymer. 1993. V. 34. № 16. P. 3520.
31. *Korobko A.P., Epifanovskiy I.S., Krasheninnikov S.V., Kashirin S.V., Levakova I.V., Chvalun S.N.* // Abstrs "The 15th International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-15)". Hainan, China, 2007. P. 476.
32. *Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 5. С. 52.
33. *Shah R.K., Paul D.R.* // Polymer. 2006. V. 47. № 11. P. 4075.
34. *Reddy C.S., Patra P.K., Das C.K.* // Macromol. Symp. 2009. V. 277. № 1. P. 119.
35. *Poisson N., Lachenal G., Sautereau H.* // Vibrational Spectroscopy. 1996. V. 12. № 2. P. 237.
36. *Matsui Y., Kubota T., Tadokoro H., Yoshihara T.* // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2275.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 88–94

УДК 541.64:537.5

DC CONDUCTION MECHANISM IN PLASMA POLYMERIZED VINYLENE CARBONATE THIN FILMS PREPARED BY GLOW DISCHARGE TECHNIQUE[1]

© 2011 г. Sunirmal Majumder and A. H. Bhuiyan

Department of Physics, Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET), Dhaka-1000, Bangladesh

e-mail: abhuiyan@phy.buet.ac.bd

Received April 28, 2010;
Revised Manuscript Received July 7, 2010

Abstract—Electrical glow discharge technique was employed for the preparation of plasma polymerized vinylene carbonate (PPVC) thin films of aluminum/thin film/aluminum sandwich structure at room temperature by a parallel plate capacitively coupled reactor. The structural investigation of the monomer VC and PPVC was performed by Fourier transform infrared spectroscopy. The current density-voltage characteristics follow a power law of the form $J \alpha V^n$, where n has different values. In the low voltage region $0.85 < n < 1.00$ and those in the high voltage region lie between $1.30 < n < 1.75$, indicating Ohmic current conduction in the low voltage region and non-Ohmic conduction in the high voltage region. In addition, at higher temperature the current density increased significantly revealing a temperature dependence of the current density. Theoretically calculated values and experimental results of Schottky and Poole–Frenkel coefficients show that the most probable conduction mechanism in the PPVC thin films is of Schottky type.

INTRODUCTION

Plasma polymers have attained a distinct position in the field of new materials and industrialization due to their adaptable/controllable optical, thermal, electrical, and other properties [1–3]. The reason behind the increasing interest is, a large number of applications in a wide range of fields such as production of membranes for reverse osmosis [4], solar mirror protective coatings [5], thin films insulators and capacitors in integrated microelectronics [6, 7], biosensors [8], chemical sensors [9] and humidity sensors [10]. Researchers have chosen plasma polymerization technique due to its suitability as a dry method for the chip and microelectronics industry. Since last four decades a large number of studies have been performed on the thin polymeric films, yet these materials need further study to find high quality new materials for electrical, electronic, and optical based devices in industrial and scientific applications. Kipnusu et al. [11] reported Ohmic conduction in the low electric fields and space charge limited conduction (SCLC) in the high electric fields. Phonon assisted variable range hopping transport mechanism is dominant between two localized states in the temperature range of 330–440 K.

Nespurek et al. [12] briefly outlined the theory of SCLC mechanism in organic thin films. They reported that current-voltage (I–V) characteristics strongly depend on temperature, presence of charge carrier traps, and their distribution in energy, spatial inhomogeneity of the sample and electrode configuration. The presence of a trap influences generation-recombination noise which can be employed to determine density-of-states. Gulalkari et al. [13] suggested that Schottky–Richardson conduction mechanism to be applicable in polyvinylchloride (PVC)-poly(methyl methacrylate) (PMMA) blend films and absence of thermodynamic transition in the temperature range of 313–353 K. Deshmukh et al. [14] studied the electrical properties of polyaniline doped PVC–PMMA and suggested that neither Poole–Frenkel (PF) nor Fowler–Nordheim mechanisms could explain the conductivity, rather Schottky–Richardson mechanism could be applied closely in the temperature range of 323–363 K. Shah Jalal et al. [15] studied the conduction mechanism in plasma polymerized m-xylene (PPm-X) thin films and inferred that the PF type of conduction was most probable in PPm-X thin films. Akther and Bhuiyan [16] investigated the electrical conduction mechanism in plasma polymerized N,N,3,5-tetramethylaniline thin films and suggested that the conduction mechanism was SCLC. Pipinys et al. [17] performed experiments to establish a model for the conduction mechanism in polyethylene (PE) films under high electric fields. To ascertain the peculiar behavior they suggested a model based on phonon assisted tunneling of charge carriers from localized states to the conducting ones, enables them to explain the temperature dependent I–V characteristics both in PE films and other polymers. Thus it can be noticed that a variety of mechanisms are responsible for the electrical conduction in various materials depending on the history of preparation and processing.

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

The vinylene carbonate (VC) is a cyclic, reactive, unsaturated carbonate ester [18, 19]. The role of VC as an additive was studied and the solid electrolyte interfacial layer resulting from its reduction was characterized by infrared spectroscopy [20, 21]. The best use of VC is, as a component of surface coatings. Although there are reports on the additive characteristics of VC, as yet a scanty of study on the electrical properties of thin films obtained from VC has been appeared in the literature. The vinylene compounds have applications in the electrical and optical devices [18, 21]. So the investigations of the structural and electrical properties of thin films grown from VC are of necessity for its application in various devices. From this point of view, the studies of the structural and electrical properties of plasma polymerized vinylene carbonate (PPVC) thin films have been undertaken. In this paper, the structural characteristics by Fourier transform infrared (FTIR) analysis and the current density-voltage (J–V) characteristics at different temperatures of the PPVC are presented.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The monomer

The VC ($C_3H_2O_3$) (Technical grade, 97%, Aldrich Chemical Company, USA) in liquid form was used as an organic precursor. The chemical structure of the monomer is shown in Fig. 1 and the physical properties of VC are given in Table 1.

The Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

FTIR spectroscopic analysis was used for determining the presence or absence of specific functional groups in polymers. The FTIR spectra were recorded to investigate the chemical structure of the VC and PPVC.

The experimental set up for plasma polymerization

A capacitively coupled reactor was used for deposition of PPVC. The reactor consists of three parts, namely, vacuum system, gas inlet system and discharge system. The glow discharge system has two parallel circular plates of stainless steel with a diameter of 0.09 m and thickness of 0.001 m placed 0.04 m apart. Prior to the polymerization process the glow discharge chamber was evacuated by a rotary pump down to a base pressure of 1.33 Pa. Plasma was generated in the chamber at the line frequency 50 Hz. During the reaction, a vacuum gauge was used to measure the pressure inside the plasma chamber. During polymerization the power of the glow discharge was kept at about 40 W and deposition was made for 60 minutes.

Table 1. Some physical properties of vinylene carbonate ($C_3H_2O_3$)

Name of the Property	Property
Form	Clear liquid
Color	Colorless
Molecular Formula	$C_3H_2O_3$
Molecular Weight	86.05
Boiling point	435 K
Flash point	346 K
Density	1.355 g/ml

Sample preparation for FTIR and electrical studies

The FTIR spectrum of the monomer VC was obtained by putting the liquid monomer in a KBr measuring cell. The PPVC powder was collected from the PPVC deposited substrates and then pellets of PPVC powder mixed with KBr were prepared for recording the FTIR spectrum of PPVC. The FTIR spectra of the different samples were recorded at room temperature by using a double beam IR spectrophotometer (SHIMADZU FTIR-8900 spectrophotometer) in the wavenumber range of 400–4000 cm^{-1}. The FTIR spectra of the VC monomer and the PPVC thin films were recorded in transmittance (%) mode. Glass slides (18 mm × 18 mm × 1 mm) (Sail brand, China) were used as substrates in this work. Before thin film deposition the substrates were cleaned very carefully with acetone and dried by high quality cotton. Again substrates were cleaned by distilled water in an ultrasonic bath. The cleaned glass slides were next rinsed with deionized water and then dried properly. Then the substrates were preserved in desiccators. Metal electrodes of aluminum (Al) for electrical measurements were deposited using an Edward coating unit E-306 A (Edward, UK). All of the components of the coating unit were properly cleaned with acetone. The process of deposition starts after achieving a vacuum, of the order of 1.33×10^{-3} Pa or better in the deposition chamber. The vacuum chamber was evacuated by an oil diffusion pump backed by an oil rotary pump. The glass substrates were masked with a 0.08 m × 0.08 m × × 0.001 m engraved brass sheet for the electrode depo-

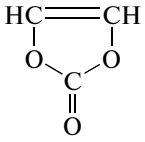


Fig. 1. The chemical structure of vinylene carbonate.

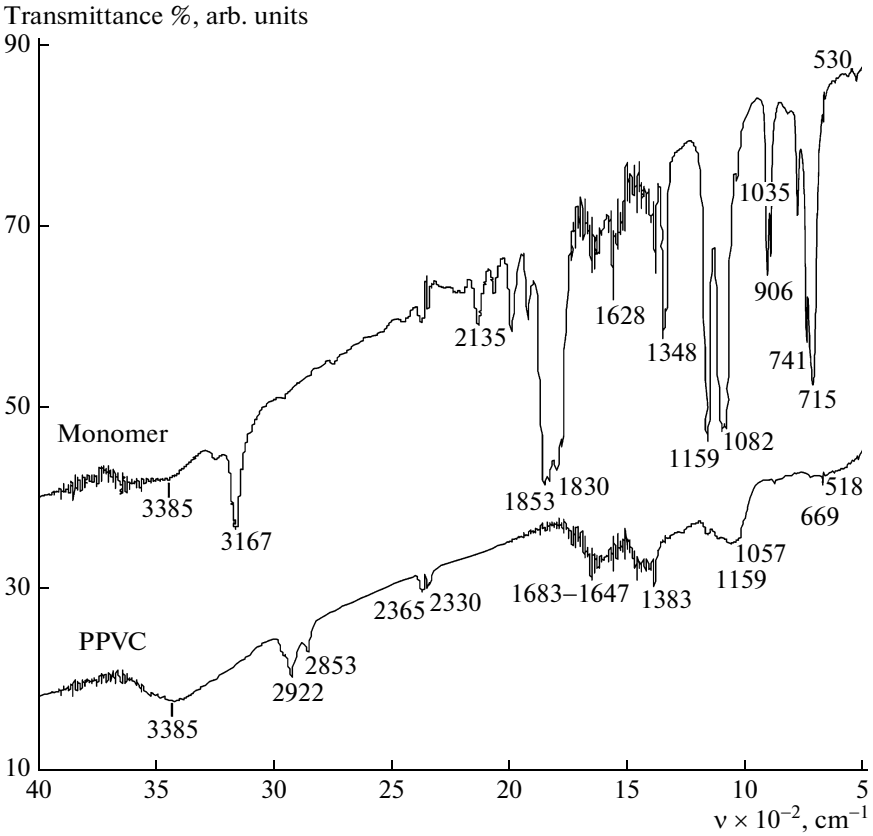


Fig. 2. The FTIR spectra of monomer VC and PPVC.

sition. For the electrode deposition Al was kept on the tungsten filament. The filament was heated by low-tension power supply of the coating unit. During evacuation of the chamber by diffusion pump, the diffusion unit was cooled by the flow of chilled water and its outlet temperature was not allowed to rise above 305 K. When the Penning gauge reads about 1.33×10^{-3} Pa, the Al on the tungsten filament was heated by low-tension power supply until it was evaporated.

Table 2. Assignments of IR absorption peaks for monomer vinylene carbonate (VC) and plasma polymerized vinylene carbonate (PPVC)

Types of vibration/Assignments	Vinylene Carbonate Wave number [21], cm^{-1}	Vinylene Carbonate Wave number, cm^{-1}	PPVC Wave number, cm^{-1}
O–H stretch	3245	3385	3385
Symmetric C–H stretch	3170	3167	2922, 2853
C≡C stretch	2130	2135	2365, 2330
C=O stretch	1831	1853, 1830	1869
Skeletal (C=C) stretch	1620	1628	1683–1647
C–H in-plane bend	1347	1348	1383
C–H in-plane bend	1160	1159	1159
Skeletal (C–O) stretch	1081	1082, 1035	1057
Skeletal breathing	905	906	
Skeletal bend	740	741	
C–H out-of-plane	711	715	669
C=O out-of-plane	532	530	518

RESULTS AND DISCUSSION

The Fourier transform infrared analyses

Figure 2 represents the FTIR spectra of the VC monomer and the PPVC recorded at room temperature and the peak assignments of the spectra are presented in Table 2. The FTIR spectrum of the VC monomer is in good agreement with previously published literature [21]. From the previous recorded data [21] it is observed that VC has 18 vibration fundamental which can be classified according to the four irreducible representations. In the monomer spectrum a strong peak is observed at 3167 cm^{-1}, close to 3170 cm^{-1} is due to symmetric C–H stretching. Another peak is observed at 1830 cm^{-1} due to C=O stretching. A skeletal stretch (C=C) peak is observed at 1628 cm^{-1}. At 1348 cm^{-1} a strong peak is observed due to C–H in-plane bending. At 1160 cm^{-1} a peak is observed due to C–H in-plane bending. A strong peak at 1082 cm^{-1} is due to skeletal (C–O) stretching and at 906 cm^{-1} may be assigned to skeletal (C–O) breathing. The peak observed at 741 cm^{-1} corresponds to skeletal (C–O) bend. A very strong peak at 715 cm^{-1} is due to C–H out-of-plane. A very small peak at 530 cm^{-1} is due to C=O out-of-plane [21].

A comparison of the FTIR spectra of the VC and PPVC revealed that the spectrum of the VC is changed to some extent after formation of the PPVC. In the FTIR spectrum of the PPVC thin films a broad band is observed around 3385 cm^{-1} due to O–H bond, which may arise due to absorbed moisture from air. A peak is observed at 2922 cm^{-1} corresponds to aromatic ring C–H stretching and C is a part of ring. The C≡C and C≡N are assigned to the wavenumber range 2300–2000 cm^{-1}. In the spectrum of PPVC two medium strong peaks are observed at 2330 and 2365 cm^{-1} which may be assigned to the formation of C≡C due to abstraction of hydrogen during plasma deposition. In the VC spectrum a strong peak is observed at 2135 cm^{-1}. Due to symmetry a terminal C≡C produces a stronger band than an internal C≡C (pseudosymmetry) [22]. At the wavenumber 1869 cm^{-1} a very weak peak is observed, which may be due to C=O stretching. Generally C=O and C=C are assigned in the wavenumber range 1900–1500 cm^{-1} [22].

The VC is unsaturated cyclic ester and esters have two characteristically strong absorption bands originated from C=O and C–O stretching. The C=O stretching vibration occurs at higher frequencies. The force constant of the carbonyl bond is increased by the electron attracting nature of the adjacent oxygen atom (inductive effect).The C=O absorption band of saturated aliphatic esters is in the region of 1750–1735 cm^{-1}. The C=O absorption band of unsaturated esters are in the region of 1730–1715 cm^{-1}. In the spectra of vinyl or phenyl esters, with unsaturation adjacent to the C–O group, a marked rise in the carbonyl

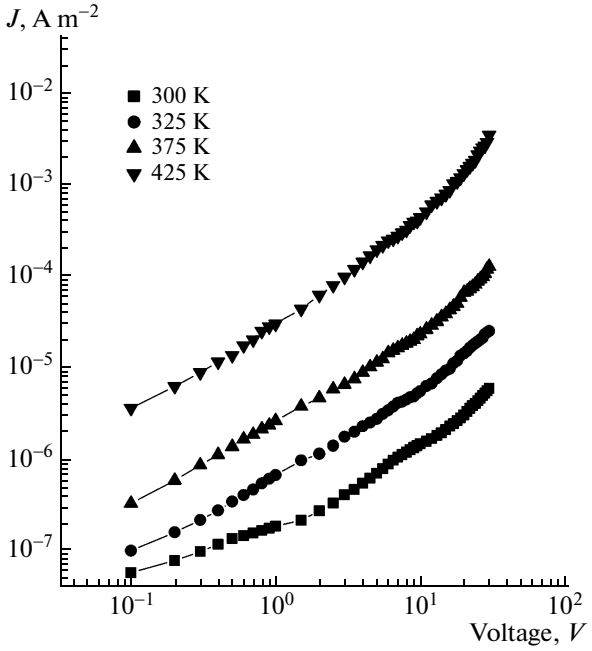


Fig. 3. Variation of current density with applied voltage at different temperatures for PPVC thin film (thickness, d = = 130 nm).

frequency is observed along with a lowering of the C–O frequency [22]. Vinyl acetate has a carbonyl bond at 1776 cm^{-1} whereas VC has an absorption band at 1830 cm^{-1} [22], but in the PPVC this band appears at 1869 cm^{-1} corresponding to C=O stretching. At the wavenumber 1653 cm^{-1} a medium peak is observed due to deformation of aromatic C=C stretching close to assigned wavenumber 1620 cm^{-1}. In the range 1660–1730 cm^{-1} the unclear peaks indicating that during plasma polymerization C=O may be broken. Also in the FTIR spectrum of the VC a large number of sharp peaks are observed in the lower wavenumber region whereas in that of the PPVC diffused peaks are observed with a clear one at 1383 cm^{-1}, which is assigned to C–H in-plane bending. In the region 1160 cm^{-1} a small peak is observed due to C–H plane bend. At 1057 cm^{-1}, a broad band is observed which may be due to C–O skeletal stretch. A shifting to shorter/longer wavelengths diminishing the peaks/bands significantly in the PPVC spectrum compared to that of the VC spectrum indicate the occurrence of fragmentation of the monomer during plasma polymerization. Therefore structural modification occurs due to hydrogen abstraction/fragmentation and cross linking of the VC structure.

The J–V characteristics

For a specific polymeric material one of the four different conduction mechanisms will be dominant. The probable conduction mechanisms named as

Table 3. Values of '*n*' at different temperatures for PPVC samples with thickness 130 nm

Temperature, K	Values of the slopes	
	Low voltage region	High voltage region
300	1.00	1.30
325	1.00	1.45
375	0.85	1.55
425	1.00	1.75

SCLC, electrode limited Schottky type conduction, bulk limited PF conduction and tunneling. Figure 3 represents the $J-V$ characteristics curves of a PPVC thin film of 130 nm thickness at the temperatures of 300, 325, 375 and 425 K. The variation of J with V seems to be linear in the low voltage region, but at higher voltages, the rate of increase of current density is faster. The $J-V$ characteristics follow a power law of the form $J \alpha V^n$ with different 'n' values (slopes). In the low voltage region the values of slope are $0.85 < n < 1.00$ and that of in the high voltage region lie between $1.30 < n < 1.75$ as shown in Table 3.

So these observations indicate that the current conduction is Ohmic in the low voltage region and non-Ohmic in the high voltage region. In addition, at the higher temperatures the current density increases significantly, revealing a strong temperature dependence of the current density. The steady-state space-charge-limited conduction current density, J, in a plane-parallel dielectric sample with an electrode separation d is proportional to the square of the applied voltage V. That is, the current density obeys an equation of the form [23]

$$J = \frac{9\varepsilon\varepsilon_0\mu V^2}{8d^3}, \quad (1)$$

where ε is the dielectric constant of the material, ε_0 is the permittivity of the free space and μ is the mobility of charge carriers. Therefore, for SCLC mechanism the slope of the $J-V$ characteristics should be greater than or equal to 2.

From the $J-V$ plots in Fig. 3 it is observed that in the higher voltage region the calculated values of the slopes are much smaller than that required for SCLC. Actually, in the higher voltage region, the slopes are less than 2, which suggest the possibility of PF or Schottky type mechanisms in the PPVC thin films and the possibility of SCLC is negligible. Tunneling is another possible conduction mechanism but for very thin film of thickness of the order of a few nanometers. The sample used in the present measurement is far away from this range. So there is no possibility of tunneling effect.

The general expression for both Schottky and PF type conductions is expressed by the equation of the form [24]

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta F^{1/2} - \phi}{kT}\right), \quad (2)$$

where J_0 is the low-field current density, F is the applied electric field, k is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature and ϕ is the ionization energy of localized centers in PF conduction and Coulomb barrier height of the electrode polymer interface in Schottky type conduction, β is the coefficient of the static electric field. The coefficient β for the Schottky type conduction is known as Schottky coefficient, β_s, and defined as

$$\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2}. \quad (3)$$

For the PF mechanism, it is called the PF coefficient, β_{PF}, and is defined as

$$\beta_{PF} = 2\left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2} = 2\beta_s, \quad (4)$$

where e is the electronic charge.

So, according to equation (2) a plot of ln$J$ versus $V^{1/2}$ (Schottky plots) should be a straight line in the higher voltage region with a positive slope [14]. Figure 4 shows the plots between ln$J$ versus $V^{1/2}$ for a PPVC thin film of thickness 130 nm. It is observed from the Fig. 4 that Schottky plots are approximately straight line with positive slopes indicating the probable conduction mechanism to be of Schottky or PF type. Therefore, from the voltage dependence current density data at different elevated temperatures it is found

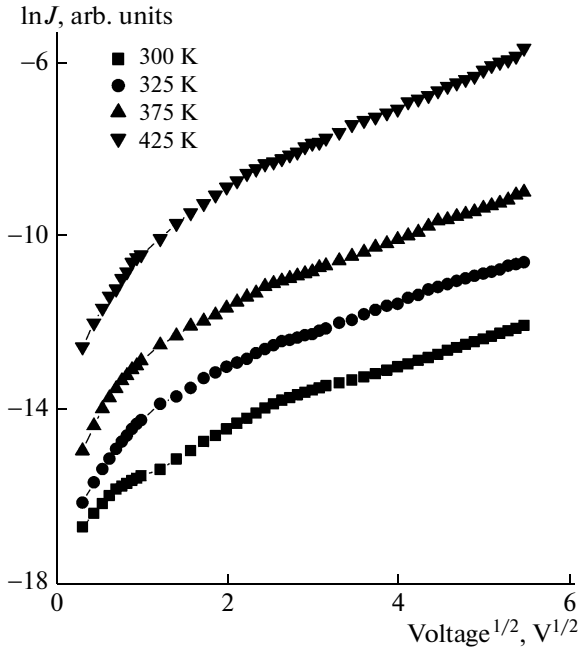


Fig. 4. Variation of ln$J$ with square root of applied voltage for PPVC thin film (thickness, d = 130 nm) [Schottky plots].

Table 4. Comparison between the theoretical and experimental β coefficients with thickness 130 nm

Dielectric constant	Temperature, K	Theoretical, β_{th}		Experimental, β_{exp}
		β_S (eV-m$^{1/2}$ V$^{-1/2}$)	β_{PF} (eV-m$^{1/2}$ V$^{-1/2}$)	(eV-m$^{1/2}$ V$^{-1/2}$)
6.00	300	1.55×10^{-5}	3.10×10^{-5}	0.60×10^{-5}
5.38	325	1.64×10^{-5}	3.28×10^{-5}	0.70×10^{-5}
4.93	375	1.71×10^{-5}	3.42×10^{-5}	0.85×10^{-5}
4.89	425	1.72×10^{-5}	3.44×10^{-5}	1.20×10^{-5}

that the mechanism of charge transport in PPVC may be due to Schottky or PF type.

To differentiate between these two possible mechanisms Schottky coefficient (β_s) and PF coefficient (β_{PF}) should be calculated theoretically and compared with the β found experimentally. To calculate experimental values of the β coefficients the relation $\beta_{exp} = skTd^{1/2}$ were used, where s is the slope ($s = \Delta \ln J/\Delta V^{1/2}$) of the graph plotted between ln$J$ and $V^{1/2}$. The theoretical values of the coefficients were calculated from the equations (3) and (4).

From the Table 4 it is clearly seen that the experimental values are very close to the theoretically calculated Schottky coefficient which indicates that the probable mechanism of charge transport in the PPVC thin film is of Schottky type. Furthermore in Schottky–Richardson mechanism, the current density shows strong temperature dependence but not in the case of PF mechanism [14]. Therefore an alternative way to identify whether the conduction mechanism is PF or Schottky, it is appropriate to investigate the temperature dependence of the current density. To affirm Schottky–Richardson mechanism $\ln(J/T^2)$ vs. $1/T$ curve should be a straight line with a negative slope [25].

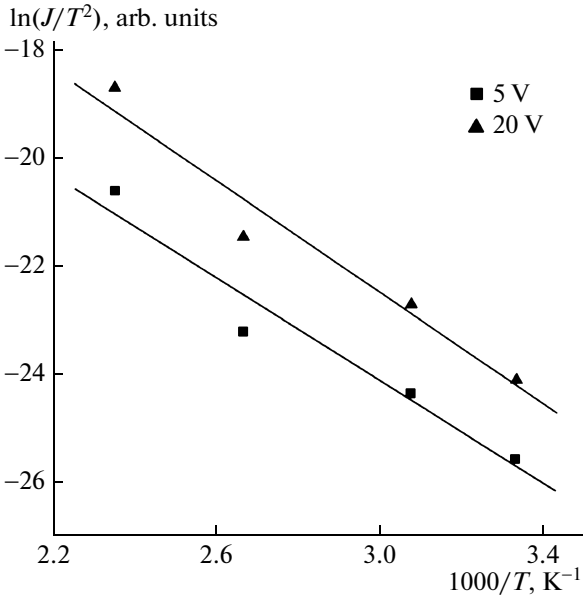


Fig. 5. Variation of $\ln(J/T^2)$ with inverse absolute temperature for PPVC thin film (thickness, d = 130 nm) [Richardson plots].

Figure 5 shows the plot of $\ln(J/T^2)$ vs. $1/T$ (Richardson plots) for the PPVC thin film of thickness 130 nm. It is observed from the Fig. 5 that at two fixed voltages (5 and 20 V) the curves are straight line indicating the Schottky type conduction mechanism. So, the conduction mechanism in the PPVC thin films has a maximum possibility of being Schottky type. The straight line with constant slope observed throughout the applied electric field indicating the absence of any thermodynamic transition with in the measured temperature range.

CONCLUSIONS

The comparative study of the FTIR spectra of VC and PPVC yields that the PPVC thin films grown by plasma polymerization technique have slightly different chemical structure from that of the VC due to some structural rearrangement. The absence and/or shifting of some of the FTIR absorption bands in the PPVC support the above observations. From the J–V characteristics of PPVC thin films it is observed that the current increases nonlinearly with the applied voltage. With a fixed voltage, the current densities are higher at higher temperatures. Theoretically calculated values and experimental results of β_s and β_{PF} have lead to comment on the conduction mechanism as Schottky type. The temperature dependence of current density also suggests Schottky type mechanism. Therefore it may be concluded that the most probable conduction mechanism in the PPVC thin films is of Schottky type.

ACKNOWLEDGMENTS

One of authors, S. Majumder, acknowledges the financial support offered by the authority of Bangladesh University Grant Commission, Agargaon, Dhaka-1207 as a Ph. D. fellowship and also to the Ministry of Education, Bangladesh for sanctioning 3 years deputation for higher study.

REFERENCES

1. H. Yasuda, *Plasma Polymerization* (Acad. Press, Orlando, 1985).
2. *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers,* Ed. by R. d'Agostino (Academic Press, San Diego, CA, 1990).
3. F. F. Shi and J. M. S. Rev, Macromol. Chem. Phys. **C36 (4)**, 795 (1996).
4. M. S. Silverstein and I. Visoly-Fisher, Polymer **43**, 11 (2002).
5. H. Biederman and Y. Osada, "Plasma Chemistry of Polymers," *Advance in Polymer Science* **95**, 57 (1990).
6. J. M. Tibbitt, A. T. Bell, and M. Shen, J. Macromol. Sci.-Chem. **A10,** 519 (1976).
7. G. Sawa, O. Ito, S. Morita, and M. Ieda, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **12**, 1231 (1974).
8. *H. Muguruma*, Tr. Anal. Chem. **19**, 433 (2007).
9. M. Nakamura, L. Sugimoto, and H. Kuwano, Sens. Actuators B: Chem. **33**, 122 (1998).
10. N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, Thin Solid Films **517**, 4455 (2009).
11. W. K. Kipnusu, G. Katana, C. M. Migwi, I. V. S. Rathore, and J. R. Sangoro, Int. J. Biomats. Article 2009 **ID 548406** (2009).
12. S. Nespurek, O. Zmeskal, and J. Sworakowski, Thin Solid Films **516**, 8949 (2008).
13. R. S. Gulalkari, Y. G. Bakale, D. K. Burghate, and V. S. Deogaonkar, Pramana-J. Phys. **69**, 485 (2007).
14. S. H. Deshmukh, D. K. Burghate, V. P. Akhare, V. S. Deogaonkar, P. T. Deshmukh, and M. S. Deshmukh, Bull. Mater. Sci. **30**, 51 (2007).
15. A. B. M. Shah Jalal, S. Ahmed, A. H. Bhuiyan, and M. Ibrahim, Thin Solid Films **295**, 125 (1997).
16. H. Akther and A. H. Bhuiyan, Thin Solid Films **488**, 93 (2005).
17. P. Pipinys, A. Rimeika, and V. Lapeika, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 828 (2004).
18. X. Zhang, T. J. Richardson, J. K. Pugh, and P. N. Ross, J. Electrochem. Soc. **148(12)**, A1341-A1345 (2001).
19. G. R. Slayton, J. W. Simmons, and J. H. Goldstein, J. Chem. Phys. **22(10)**, 1678 (1954).
20. H. Hu, W. Kong, H. Li, H. Huang, and L. Chen, Electrochem. Comm. **6**, 126 (2004).
21. L. K. Dorris, E. J. Boggs, A. Danti, and L. L. Altpeter, J. Chem. Phys. **46(3)**, 1191 (1967).
22. M. R. Silverstein, C. G Bassler, and C. T. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (John Wiley and Sons, New York, 1981).
23. N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1940), p. 168.
24. J. G. Simmons, *"Electronic Conduction Through Thin Insulating Films"*, in *Handbook of Thin Film Technology,* Ed. by L. I. Maissel and R. Glang (McGraw-Hill, New York, 1970), p. 1425.
25. Po-Tsun Liu, T. C. Chang, Shuo-Ting Yau, Chun-Huai Li, and S. M. Sze, J. Electrochem. Soc. **150 (2),** F7-F10 (2003).

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 1, с. 95–104

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.244

НЕОБЫЧНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АММИН-ТРИИЗОБУТИЛБОРАНА И КИСЛОРОДА ВОЗДУХА[1]

© 2011 г. М. Ю. Заремский*, Д. В. Буданов*, С. А. Романов*, А. В. Плуталова*, Е. С. Гарина*, В. Б. Голубев*, С. Ю. Ердяков, М. Е. Гурский**, Ю. Н. Бубнов**, *****

** Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы*

***Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН 119991 Москва, Ленинский пр., 47*

**** Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН 119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 08.12.2009 г.
Принята в печать 04.05.2010 г.

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата в вакууме под действием аммин-триизобутилборана (i-$Bu_3B \cdot NH_3$), окисленного на воздухе. Показано, что скорость реакции имеет первый порядок по концентрации мономера и переменный порядок по концентрации инициатора; процесс характеризуется сравнительно низкой энергией активации. Установлено, что полимеризация протекает по двустадийному механизму. Методом ЭПР изучен механизм инициирования и реинициирования полимеризации и показано, что один первичный радикал, образующийся при инициировании, в ходе последующего цепного процесса способен зарождать до двухсот материальных цепей ПММА.

ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения бора в присутствии кислорода инициируют радикальную гомо- и сополимеризацию метилметакрилата, акрилонитрила, винилацетата, винилхлорида и некоторых других мономеров [1–12]. Было установлено, что скорость полимеризации метилметакрилата при постоянной концентрации Et_3B описывается уравнением, типичным для радикальной полимеризации $R_p = k[M][O_2]^{1/2}$, хотя это соотношение выполняется только в самом начале процесса [3–6].

Вместе с тем радикальная полимеризация под действием боранов имеет и некоторые специфические черты:

– система триалкилборан–кислород проявляет бóльшую инициирующую активность по отношению к электроноакцепторным мономерам (акрилатам, метакрилатам, винилацетату) и практически не инициирует полимеризацию донорных мономеров (стирола);

– полимеризация протекает с высоким выходом уже при комнатной температуре;

– система очень чувствительна не только к недостатку кислорода воздуха, но и к его избытку: в отсутствие кислорода алкилбораны не инициируют полимеризацию, а при его избытке по отношению к борану скорость полимеризации резко снижается.

Принятый механизм образования инициирующих радикалов, подтвержденный данными ЭПР- [13, 14] и ЯМР-спектроскопии [15, 16], включает следующие реакции:

$$R_3B + O_2 \longrightarrow R_2BOO^{\cdot} + R^{\cdot} \quad (1)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot} \quad (2)$$

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00269а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 3).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

$$ROO^{\cdot} + R_3B \longrightarrow ROOBR_2 + R^{\cdot} \quad (3)$$

$$ROOBR_2 + R_3B \longrightarrow \begin{cases} R_2B{-}OR + R_2BO^{\cdot} + R^{\cdot} & (4а) \\ R_2B{-}OBR_2 + RO^{\cdot} + R^{\cdot} & (4б) \end{cases}$$

$$ROOBR_2 + R_2BOR \longrightarrow 2R_2BOR + ROO^{\cdot} + R^{\cdot} \quad (5)$$

$$ROOBR_2 + O_2 \longrightarrow (ROO)_2BR \quad (6)$$

$$ROOBR_2 + R_3B \longrightarrow 2ROBR_2 \quad (7)$$

$$ROBR_2 + O_2 \longrightarrow (RO)(ROO)BR \longrightarrow (RO)_3B \quad (8)$$

Некоторые циклические бораны (9-алкил-9-борабицикло[3.3.1]нонаны), дифенилбораны и т.д. инициируют псевдоживую полимеризацию ММА [17, 18]. По ходу реакции ММ полимера возрастает пропорционально конверсии мономера. Образующиеся полимеры характеризуются относительно широким ММР ($M_w/M_n = 1.5–2.5$). Предполагается, что этот процесс аналогичен псевдоживой полимеризации по механизму обратимого ингибирования, роль стабильных радикалов в данном случае выполняют бороксильные радикалы [18, 19]. Полимеризация в присутствии боранов очень чувствительна к количеству кислорода в системе, а псевдоживой режим наблюдается только в узком интервале соотношений концентраций боран : кислород, близком к эквивалентному (50% O_2 на одну реагирующую связь B–C) [17].

Последние разработки в области применения борорганических соединений для инициирования радикальной полимеризации связаны с переходом от легко окисляющихся на воздухе простейших триалкилборанов к менее пирофорным производным бора. Так, В.А. Додонов с сотрудниками предложили использовать стабильные комплексы триалкилборанов с органическими аминами, что, однако, вынуждает вводить в систему дополнительный аминоотнимающий компонент (альдегид или карбоновую кислоту), оказывающий влияние как на кинетические закономерности процесса, так и на свойства образующегося полимера [20, 21].

Недавно [22] для инициирования радикальной полимеризации метилметакрилата мы предложили аммиачные комплексы триалкилборанов ($R_3B \cdot NH_3$), которые в отличие от комплексов с гексаметилендиамином [20, 21] не требуют введения в реакционную массу компонента, разрушающего исходный комплекс. Эти соединения существенно менее пирофорны, чем соответствующие триалкилбораны, однако под действием кислорода воздуха достаточно легко окисляются и способны инициировать полимеризацию ММА.

$$R_3B + NH_3 \longrightarrow R_3B \cdot NH_3 \xrightarrow[-NH_3]{O_2} R^{\cdot}, \quad (9)$$

где R = *n*-Pr, *i*-Pr, *i*-Bu.

Наши исследования показали [23, 24], что полимеризация ММА, инициированная этими комплексами, имеет ряд особенностей: кислород не ингибирует полимеризацию, а реакция имеет некоторые признаки псевдоживых процессов.

В настоящей работе впервые систематически исследована радикальная полимеризация метилметакрилата под действием одного из таких комплексов – аммин-триизобутилборана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аммин-триизобутилборан (i-$Bu_3B \cdot NH_3$) получали по методике [22] и хранили при комнатной температуре в запаянных под аргоном ампулах. Указанное строение комплекса подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H, ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{11}B и данными РСА.

Метилметакрилат (**ММА**) фирмы “Aldrich” и метилизобутират фирмы “Fluka” очищали по стандартной методике и перегоняли перед экспериментом. 2-Метил-2-нитрозопропан (**МНП**) и фенил-*трет*-бутилнитрон (**ФБН**) фирмы “Sigma” использовали без дополнительной очистки.

Для приготовления реакционной смеси в ампулу-смеситель с мономером или смесью мономер–метилизобутират (1 : 1 по объему) впрыскивали на воздухе i-$Bu_3 \cdot NH_3$; в типичном эксперименте к 2 мл ММА добавляли 18 мкл аммин-триизобутилборана (30 ммоль/л). Через 7 мин реакционную смесь дегазировали на вакуумной установке путем трехкратного замораживания–размораживания образца до остаточного давления 5×10^{-3} мм рт. ст. Содержимое ампулы-смесителя переливали в вакууме в дилатометр или в стеклянные ампулы-реакторы и отпаивали. Полимеризацию проводили в термостате при 25°C.

Продукты полимеризации выделяли методом быстрого осаждения ПММА из реакционной смеси в избыток метанола.

Для исследования инициирования на воздухе в присутствии спиновых ловушек к раствору 177 мг ФБН (1 моль/л) или 0.9 мг МНП (10 ммоль/л) в 1 мл ММА впрыскивали на воздухе 9 мкл аммин-борана (30 ммоль/л). Затем в ампулу отбирали 50 мкл раствора и помещали ампулу в резонатор ЭПР-спектрометра (25 ± 1°C).

Для изучения реинициирования в присутствии спиновых ловушек в смеситель вводили 1 мл ММА и впрыскивали на воздухе 9 мкл аммин-борана (30 ммоль/л). Через 7 мин реакционную смесь дегазировали, затем выдерживали в вакууме при 25°C в течение 20 мин. После этого в две ампулы – первую, содержащую 20 мг ФБН (1 моль/л), и вторую с 0.09 мг МНП (10 ммоль/л) – переносили в вакууме по 50 мкл полученной смеси; ампулы отпаивали и помещали в резонатор ЭПР-спектрометра (25 ± 1°C).

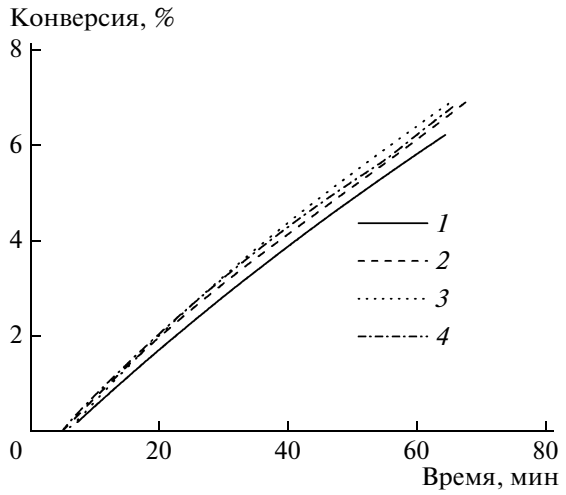


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА в метилизобутирате под действием i-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л). T = 25°C. Содержание ММА 100 (*1*), 75 (*2*), 50 (*3*) и 25 об. % (*4*); здесь и на рис. 2 и 3 нуль на шкале абсцисс – момент впрыскивания борана, на шкале ординат – начало измерения в дилатометре (на рис. 3 – в калориметре).

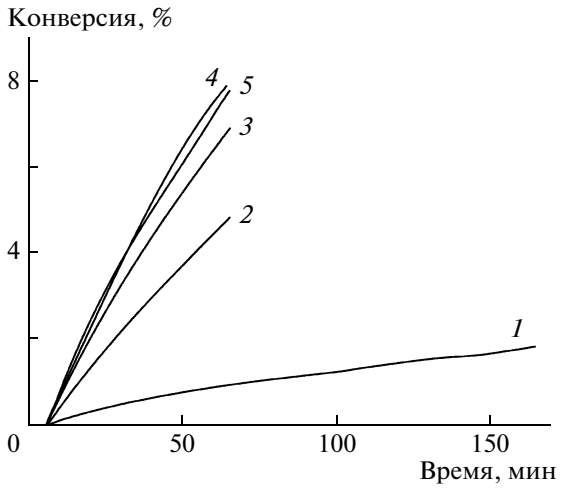


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА в метилизобутирате (50 об. %). [i-$Bu_3B \cdot NH_3$] = 1.2 (*1*), 12 (*2*), 30 (*3*), 66 (*4*) и 96 ммоль/л (*5*); T = 25°C.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1307. Количество радикалов определяли двойным интегрированием по программе EPR (версия 2.3) с последующим отнесением полученной величины к величине сигнала вспомогательного эталона (ион Mn^{2+} в MgO). В качестве стандарта использовали спектр раствора ТЕМПО в ММА известной концентрации, записанный в тех же условиях, при которых записывали спектры реакционной смеси.

Калориметрическое исследование кинетики радикальной полимеризации проводили на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при 40°C. В расчетах использовали значение энтальпии полимеризации $\Delta H = -56.9$ кДж/моль.

Дилатометрическое исследование кинетики радикальной полимеризации осуществляли с использованием катетометра КМ-6 с точностью измерения 0.005 мм. Дилатометр был откалиброван по системе ММА–перекись бензоила.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор 10^4, 10^5 Å и линейной колонкой. ГПХ-анализ выполняли в ТГФ при 35°C при скорости потока 0.9 мл/мин. ММ пересчитывали по формуле $M_{ПММА} = 0.644\,M_{ПС}^{1.019}$ [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика полимеризации метилметакрилата в вакууме под действием окисленного на воздухе аммин-триизобутилборана

Как было отмечено выше, необходимой стадией для инициирования полимеризации органоборанами является их взаимодействие с кислородом. В настоящей работе эту стадию осуществляли путем впрыскивания комплекса борана в мономер на воздухе. Затем смесь вакуумировали и проводили полимеризацию ММА в отсутствие кислорода. Предварительно мы изучили влияние условий приготовления образцов на последующую полимеризацию. Для этого смесь после добавления инициатора (i-$Bu_3B \cdot NH_3$) выдерживали различное время на воздухе и измеряли дилатометрически скорость последующей полимеризации. Оказалось, что скорость реакций при выдерживании исходной смеси на воздухе 3, 7 и 15 мин совпадает с точностью до ошибки измерения. Все последующие опыты проводили в одинаковых условиях при выдерживании реакционной смеси на воздухе в течение 7 мин перед дегазацией.

Дилатометрическое исследование кинетики полимеризации ММА в его гидрированном аналоге показало, что независимо от концентрации мономера кривые зависимости конверсии мономера от времени практически совпадают (рис. 1); порядок скорости реакции по концентрации мономера близок к единице (1.00 ± 0.05).

Напротив, зависимость скорости полимеризации от концентрации аммин-борана в растворе ММА в метилизобутирате имеет сложный вид и отличается от обычных радикальных процессов: при [i-$Bu_3B \cdot NH_3$] = 1–30 ммоль/л скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации

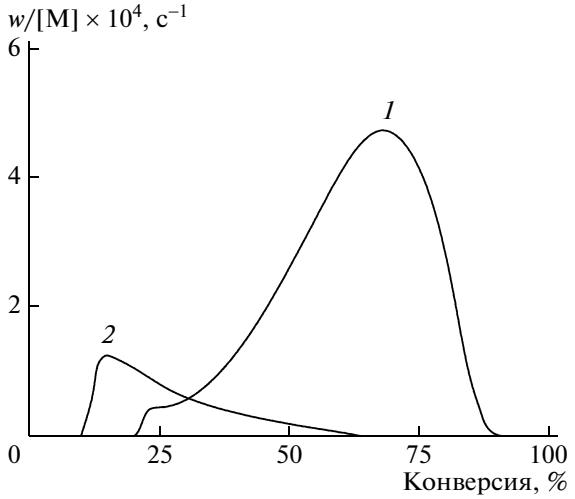


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ММА в массе (*1*) и метилизобутирате (50 об. %) (*2*) под действием *i*-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л). $T = 40°C$.

инициатора, а при [*i*-$Bu_3B \cdot NH_3$] > 30 ммоль/л она практически не зависит от его концентрации (рис. 2). Подобного рода зависимость была описана ранее для псевдоживых процессов полимеризации под действием инифертеров [26].

Скорость полимеризации ММА в 50%-ном растворе в метилизобутирате под действием *i*-$Bu_3B \cdot NH_3$ слабо возрастает с повышением температуры от 0 до 40°C; энергия активации этого процесса составляет 25.8 ± 2.2 кДж/моль. Данная величина значительно меньше общей энергии активации в классической радикальной полимеризации (80–100 кДж/моль), но близка к величине энергии активации радикального роста цепи ММА (18.2–26.4 кДж/моль [27]), что характерно для процессов с окислительно-восстановительным инициированием.

Исследование кинетики полимеризации показало, что часть полимера (до 20% при 40°C) образуется еще на стадии выдерживания реакционной смеси на воздухе. Ход кинетических кривых полимеризации в массе и в 50%-ном растворе принципиально различается (рис. 3). Реакция в массе протекает до предельных конверсий (рис. 3, кривая *1*). На кинетических кривых можно наблюдать относительно небольшой гель-эффект, величина которого на порядок меньше, чем в классической радикальной полимеризации ММА. Полимеризация в 50%-ном растворе протекает с замедлением и прекращается после достижения конверсии ~60% (рис. 3, кривая *2*).

Из полученных результатов следует, что кинетика полимеризации метилметакрилата под действием аммин-триизобутилборана, окисленного на воздухе, имеет черты как обычной радикальной полимеризации (порядок по мономеру, равный единице), так и специфические особенности: переменный порядок по инициатору, сравнительно низкую энергию активации процесса и заметно ослабленный гель-эффект. Чтобы понять причину этих необычных кинетических эффектов, мы изучили реакции, протекающие при инициировании полимеризации на воздухе и в вакууме.

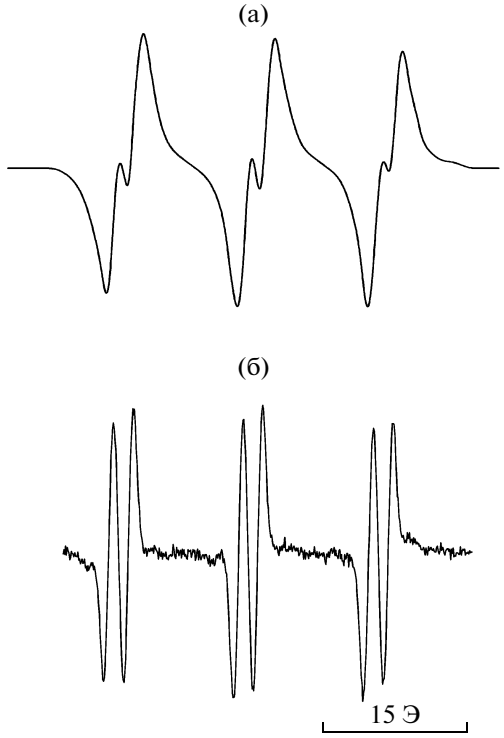


Рис. 4. Спектр ЭПР системы ММА–ФБН (1 моль/л) – *i*-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л). $T = 25°C$. а – в начале процесса, б – через 20 мин.

Механизм и кинетика инициирования аммин-боранами

Исследование механизма и кинетики инициирования и реинициирования проводили методом ЭПР с использованием спиновых ловушек ФБН и МНП.

Изучение механизма инициирования на воздухе методом спиновых ловушек с использованием ФБН. Если к растворенному в метилметакрилате ФБН на воздухе добавить аммин–триизобутилборан, то в системе сразу образуются радикалы, спектр ЭПР которых представляет собой триплет дублетов ($a_N = 13.7$ Э, $a_H = 2.1$ Э) (рис. 4а), отвечающий продуктам реакций

$$R\cdot + PhCH{=}N(O\cdot)tBu \longrightarrow PhCH(R){-}N(O\cdot)tBu, \qquad (10)$$

где *R* – первичные радикалы, образующиеся в результате окисления аммин-борана.

В течение первых 20 мин происходит заметное сужение линий в спектре (рис. 4б), что связано с расходом растворенного кислорода, вступающего в реакцию с i-$Bu_3B \cdot NH_3$ и инициированием. Через 20 мин после начала реакции ширина линий остается постоянной, что соответствует практически полному расходу свободного кислорода в реакционной смеси; теперь скорость наработки радикалов определяется только скоростью диффузии кислорода из воздуха в полимеризат. При проведении реакции в одинаковых условиях, но в образцах с разной площадью поверхности, скорость наработки радикалов оказывается тем выше, чем больше площадь поверхности и соответственно больше кислорода диффундирует в объем (рис. 5, кривые *1* и *2*). Если в реакционную смесь принудительно ввести кислород, энергично встряхивая образец, то интенсивность ЭПР-сигнала резко возрастает.

В случае дегазации (через 37 мин после введения инициатора) описанной выше системы с накопленными аддуктами ФБН наблюдается постепенное уменьшение концентрации накопленных ранее аддуктов (рис. 5, кривая *3*). Этот результат указывает на то, что без кислорода образования новых радикалов не происходит. Уменьшение концентрации аддуктов после вакуумирования связано с протеканием вторичных реакций, приводящих к уменьшению концентрации спин-аддуктов в реакционной смеси. С учетом этих реакций реальная скорость зарождения радикалов в системе окажется, по крайней мере, вдвое выше.

При введении аммин-борана в дегазированный раствор ФБН в ММА радикалы и соответственно их спин-аддукты не образуются.

Подчеркнем, что все описанные эксперименты проводили в условиях многократного избытка сильного ингибитора (нитрона) по отношению к борану; в этих условиях все зарегистрированные радикалы являются спин-аддуктами первичных радикалов инициирования $R^{\cdot}$ (реакции (1) и (2)). Никаких последующих процессов, а тем более полимеризации, в данных условиях не наблюдается. Таким образом, все полученные результаты относятся только к реакции инициирования; они свидетельствуют о том, что кислород является необходимым компонентом инициирующей системы, и в его отсутствие инициирования полимеризации не происходит.

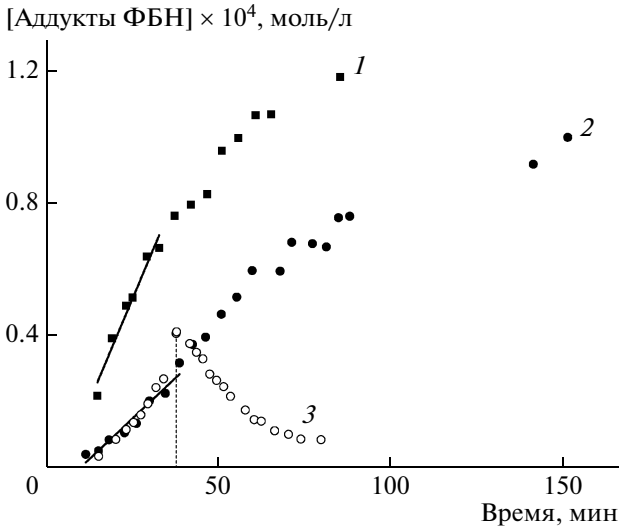
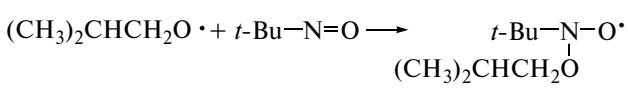
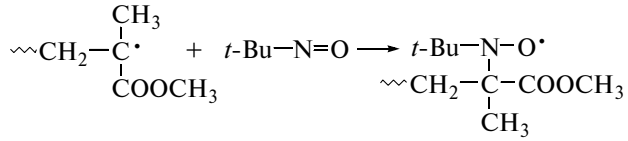


Рис. 5. Кинетические кривые накопления аддуктов ФБН в системе ММА–ФБН (1 моль/л) – i-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л). $T = 25°C$, диаметр ампулы 5 (*1*) и 3 мм (*2*, *3*) . Кривая *3* отвечает образцу с дегазацией через 37 мин (пунктир на рисунке) после начала опыта.

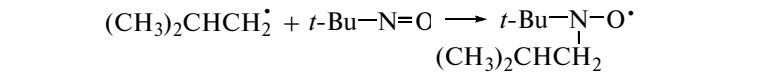
Исследование реакций, протекающих на воздухе, методом спиновых ловушек с использованием МНП. Чтобы определить природу радикалов, образующихся в начале полимеризации, мы провели исследования с применением в качестве спиновой ловушки МНП. В раствор МНП в метилметакрилате на воздухе впрыскивали i-$Bu_3B \cdot NH_3$ и регистрировали сигналы ЭПР. Полученный спектр представлен на рис. 6а. В структуре спектра можно однозначно выделить сигналы аддуктов изобутоксильного радикала инициатора (реакция (11)) – триплет дублетов ($a_N = 29.3$, $a_{H\gamma} = 0.9$ Э) и радикала роста метилметакрилата (реакция (12)) – триплет синглетов ($a_N = 15.4$ Э). Спектр содержит также триплет триплетов с константами расщепления $a_N = 15.4$, $a_{H\beta} = 10.1$ Э. Этот спектр может принадлежать аддукту аллильного радикала, образующегося по реакции (14). По данным [28], аллильный радикал возникает также в результате побочной реакции (15) отрыва ловушкой H-атома от α-метильной группы ММА. Аналогичный спектр с очень близкими параметрами ($a_N = 15.4$, $a_{H\beta} = 9.9$ Э) мы наблюдали при растворении МНП в ММА в отсутствие борана (рис. 6б):



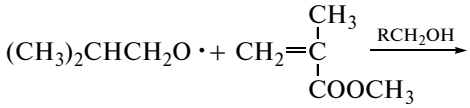
(11)

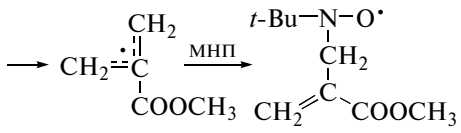


(12)

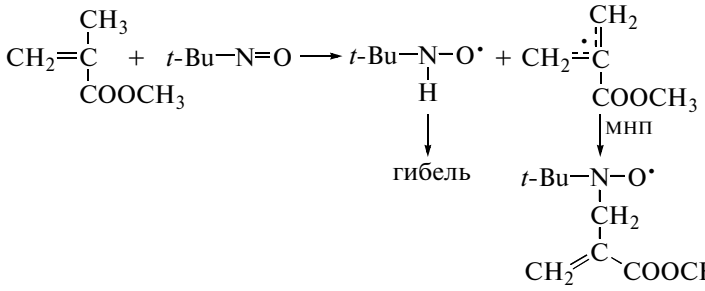


(13)





(14)



(15)

Однако при замене ММА на винилацетат, для которого побочные реакции (14) и (15) невозможны, при впрыскивании борана наблюдается аналогичный триплет триплетов ($a_N = 15.4$, $a_{H\beta} = 10.2$ Э, рис. 6в), который однозначно относится к аддукту МНП с изобутильным радикалом (реакция (13)). Поэтому есть все основания полагать, что и в системе ММА–i-$Bu_3B \cdot NH_3$ этот сигнал (по крайней мере частично) относится к аддукту МНП с изобутильным радикалом. Таким образом, в системе ММА–i-$Bu_3B \cdot NH_3$–МНП удается зафиксировать изобутильный и изобутоксильный радикалы, радикал роста ПММА и аллильный радикал. Заметим, что низкая интенсивность сигнала, соответствующего изобутоксильному радикалу, не позволяет судить о количестве этих радикалов в системе.

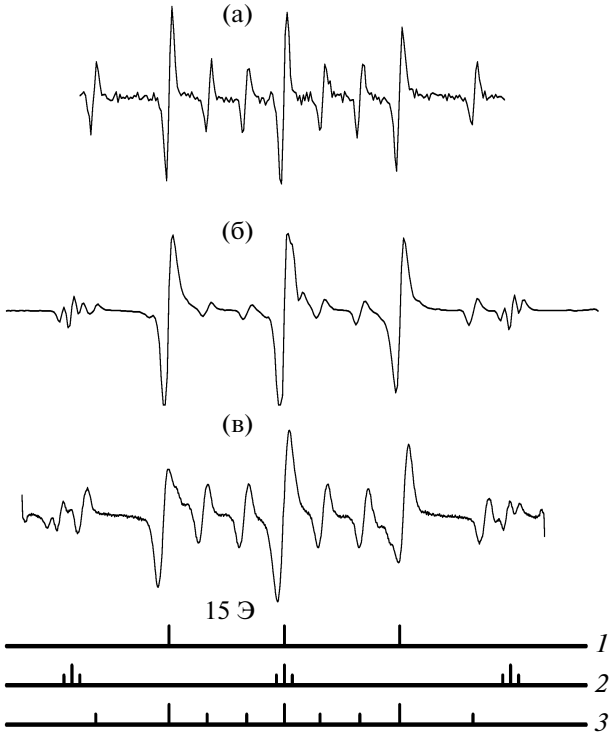


Рис. 6. Спектры ЭПР в системах ММА–МНП (10 ммоль/л)–i-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л) (а), ММА–МНП (10 ммоль/л) (б), винилацетат–МНП (10 ммоль/л)–i-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л) (в). $T = 25$°C.

Из полученных данных следует, что реакцию полимеризации инициируют изобутильные и изобутоксильные радикалы, образующиеся при окислении аммиачного комплекса триизобутилборана.

Исследование реинициирования в вакууме. Проведенный нами анализ зарождения макромолекул[2] показал, что при полимеризации как в массе, так и в растворе, при 25 и 40°C практически все макромолекулы образуются в самом начале реакции (табл. 1). Уже через 30 мин после начала процесса новые цепи практически не образуются. Это означает, что основной процесс полимеризации происходит в пострежиме. Естественно предположить, что ответственной за его протекание является реакция реинициирования образовавшимся полимером.

Следующий опыт можно рассматривать как прямое подтверждение высказанного предположения. В ММА на воздухе впрыскивали i-$Bu_3B \cdot NH_3$, через 7 мин смесь вакуумировали и проводили полимеризацию в течение 25 мин при комнатной темпе-

[2] Концентрацию макромолекул находили по отношению выхода полимера (г/л) к его ММ.

Таблица 1. Результаты полимеризации ММА под действием i-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л) при различной температуре

Система	T, °C	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[ПММА], ммоль/л
ММА–метилизобутират 1 : 1 (по объему)	0	1	5	48.8	1.6	0.5
		2	6.6	21	3.8	1.5
		4	11.4	24.4	3.8	2.2
ММА–метилизобутират 1 : 1 (по объему)	25	0.5	9.1	23	2.4	1.8
		1	10.9	32.1	2.5	1.6
		2	20.2	38	1.8	2.5
		4	28.5	44	2.0	3.0
ММА–метилизобутират 1 : 1 (по объему)	40	1	30.3	16.5	2.0	8.6
		2	35	25	1.9	6.6
		4	54.8	28	1.9	9.2
		24	57.2	34	3.9	7.9
ММА в массе	40	1	22.1	69.1*	1.6	3.0
		2	32.1			
		4	91			
		24	92.3			
ММА в массе**	25	1.1	8	60.5	2.2	
		4.4	14	109	2.1	
		6.6	24	190	2.3	

* При более высоких конверсиях ММР становится бимодальным (см. рис. 9).
** Результаты получены в работе [22] при концентрации i-$Bu_3B \cdot NH_3$ 1.5 мас. %.

ратуре. За это время образуется ~10% ПММА. Затем в реакционную смесь в вакууме добавляли спиновую ловушку ФБН и регистрировали спектры ЭПР. При этом поведение системы принципиально отличалось от описанного выше при исследовании реакции инициирования в вакууме. Как видно на рис. 7, в данном случае наблюдается интенсивное образование радикалов. Поскольку реакция инициирования в вакууме не происходит, единственным источником радикалов является реакция реинициирования ПММА.

Исследование с использованием спиновой ловушки МНП подтвердило (рис. 8), что в ходе реинициирования образуются радикалы ПММА (спектр ЭПР спин-аддукта – триплет с a_N = = 15.4 Э). Сигналы других радикалов не наблюдаются. Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что образующийся в начале

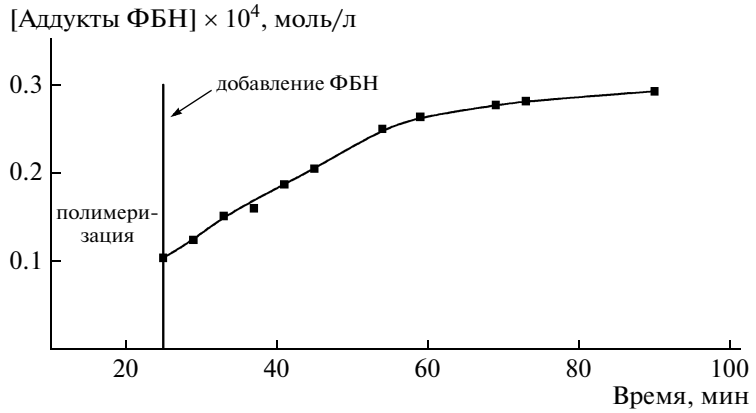


Рис. 7. Кинетическая кривая накопления аддуктов ФБН в системе ММА–ФБН (1 моль/л)–i-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л). T = 25°C.

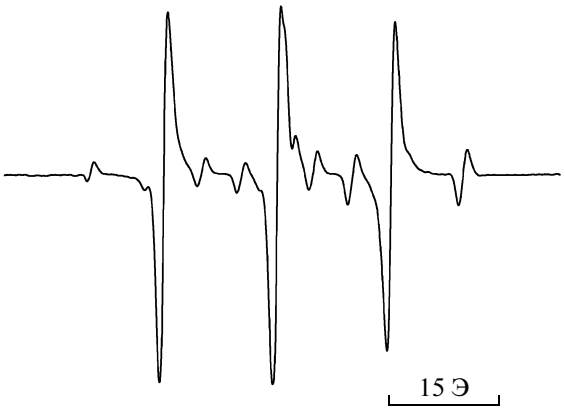


Рис. 8. Спектр ЭПР системы ММА–МНП (10 ммоль/л)–*i*-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л).

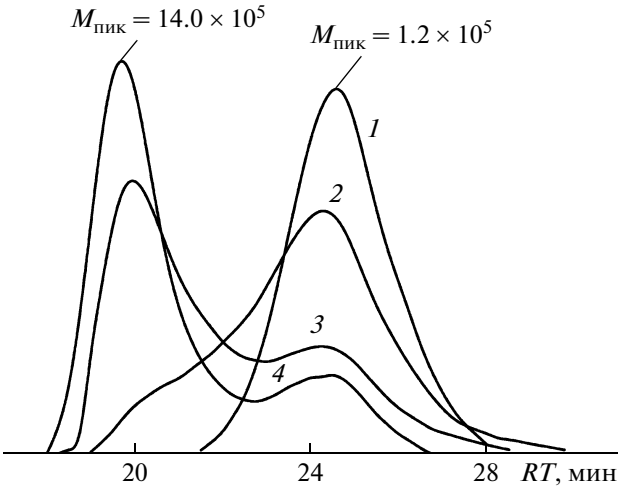


Рис. 9. ГПХ-кривые ПММА, полученного при полимеризации ММА в присутствии *i*-$Bu_3B \cdot NH_3$ (30 ммоль/л). Конверсия 22 (*1*), 32 (*2*), 91 (*3*) и 93% (*4*); $T = 40°C$.

реакции ПММА способен реинициировать полимеризацию.

Этот вывод подтверждается также результатами ГПХ-анализа продуктов полимеризации.

Кривые ММР продуктов полимеризации представлены на рис. 9. Первоначальный полимер имеет унимодальное ММР с $M_{пик} = 1.2 \times 10^5$ и коэффициентом полидисперсности, близким к 1.5. Затем по ходу процесса распределение становится бимодальным, и наблюдается плавное "перетекание" моды первичного ПММА в высокомолекулярную моду с $M_{пик} = 1.4 \times 10^6$. При этом вторая мода, отвечающая "выросшему" ПММА, сдвигается в область высоких ММ, а первая – мода первоначального полимера – уменьшается по площади, и ее положение не изменяется.

Механизм полимеризации

На основании полученных данных можно предложить следующий механизм полимеризации.

После впрыскивания аммин-триизобутилборана в реакционную смесь интенсивно протекает процесс инициирования (реакции (1)–(4)). В результате растворенный в мономере кислород быстро расходуется, и в системе становятся возможными реакция присоединения радикалов к мономеру и последующий рост цепи:

$$R^{\cdot} + M \longrightarrow RM^{\cdot} \xrightarrow{M} P^{\cdot}, \qquad (16)$$

где R = *i*-Bu, *i*-BuO, P = ПММА.

Об этом свидетельствует тот факт, что основной вклад в структуру спектра ЭПР с самого начала вносят радикалы ПММА (рис. 6). Это же подтверждается и образованием полимера в реакционной смеси уже на стадии инициирования. Конверсия ММА при 25°C составляет ~0.5 и 4% через 1 и 10 мин после впрыскивания *i*-$Bu_3B \cdot NH_3$ соответственно (табл. 2).

Довольно неожиданным оказался тот факт, что скорость зарождения первичных радикалов $R^{\cdot}$ и $P^{\cdot}$ в присутствии спиновых ловушек (2.5×10^{-6} моль/л мин (рис. 5, кривая *1*)) оказалась в ~200 раз меньше скорости образования макромолекул в полимеризационной системе без добавления ловушек (5×10^{-4} моль/л мин (табл. 2)). Поскольку ловушка обрывает кинетическую цепь на стадии инициирования, это означает, что один первичный радикал в ходе последующего цепного процесса способен зарождать до двухсот материальных цепей. Такое возможно, например, в случае, если в системе реализуется многократная передача цепи на инициатор *i*-$Bu_3B \cdot NH_3$. Вероятным путем данной передачи может быть реакция взаимодействия макрорадикала с остатками кислорода и последующая реакция перекисного электроноакцепторного радикала с донорной молекулой борана, известная для низкомолекулярных радикалов (см. реакции (2) и (3)):

$$P^{\cdot} + O_2 \longrightarrow POO^{\cdot} \qquad (17)$$

Таблица 2. Результаты полимеризации ММА в массе под действием *i*-$Bu_3B \cdot NH_3$ (10 ммоль/л) на воздухе без дегазации при 25°C

Время полимеризации	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[ПММА], ммоль/л
1 мин	0.5	10	2.5	0.5
10 мин	4.0	45	1.6	0.9
10 мин (интенсивное перемешивание)	0.4	29	2.0	0.14
24 ч	39.3	89	5.5	4.5

$$POO^{\cdot} + R_3B \longrightarrow POOBR_2 + R^{\cdot} \quad (18)$$

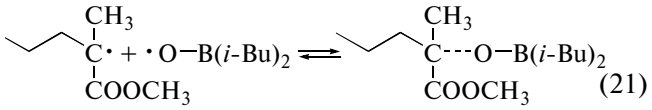
Образующиеся перекисные соединения бора в условиях полимеризации, по-видимому, способны распадаться индуцировано по реакции передачи цепи:

$$ROOBR_2 + P^{\cdot} \longrightarrow POBR_2 + RO^{\cdot} \quad (19)$$

$$POOBR_2 + P^{\cdot} \longrightarrow POBR_2 + PO^{\cdot} \quad (20)$$

Об этом свидетельствует наличие сигналов алкоксильных радикалов в спектре ЭПР (рис. 6). Следует отметить, что описан и другой механизм распада борорганических пероксидов – гомолитический: распад $POOBR_2$ по связи O–O [17–19, 29, 30], однако в наших условиях он, очевидно, не реализуется, так как в отсутствие внешних источников радикалов в вакууме инициирование не происходит.

Активные радикалы $RO^{\cdot}$ и $PO^{\cdot}$, как и радикалы $R^{\cdot}$, инициируют полимеризацию ММА; для бороксильных радикалов $R_2BO^{\cdot}$ как существенно менее активных, более предпочтительной представляется их рекомбинация с радикалами роста; такая реакция описана для бороксильных радикалов на основе 9-борабицикло[3.3.1]нонана. Бороксильные радикалы могут обратимо формировать слабую связь с концевой группой активных радикалов роста ПММА, и в дальнейшем реинициировать полимеризацию [17].



(21)

Таким образом, на первой стадии полимеризации образуется полимер с $M \sim 10^5$, который содержит как “мертвые” молекулы, получающиеся по реакциям (3) и (18), так и “живые” – по реакции с бороксильными радикалами (21).

Далее (в вакууме) весь процесс протекает в пострежиме; новые инициирующие радикалы не возникают, а полимеризацию реинициируют “живые” макромолекулы, образовавшиеся на первой стадии в присутствии кислорода. Очевидно, что доля “живых” молекул в первичном ПММА невелика, поскольку даже на предельных конверсиях продукт содержит достаточно большое количество непрореагировавшего “мертвого” ПММА (рис. 9), накопившегося на первой стадии. В результате на глубоких конверсиях получается полимер с бимодальным ММР, первая мода которого ($M_{пик} \sim 10^6$) отвечает “живому” выросшему полимеру, а вторая – первичному “мертвому” ($M_{пик} \sim 10^5$).

Предложенный механизм процесса не противоречит описанным выше кинетическим особенностям полимеризации.

Нулевой порядок по аммин-борану (рис. 2), наблюдаемый при высоких концентрациях борана, хорошо согласуется с ограничением цепей путем передачи на боран. В этом случае как скорость зарождения (реакция (1)), так и скорость ограничения цепей (реакция (21)) прямо пропорциональны концентрации борана, в результате чего общая скорость полимеризации не меняется.

Общая энергия активации полимеризации в случае окислительно-восстановительного инициирования должна быть низкой, что и наблюдается в эксперименте.

Замена квадратичного обрыва макрорадикалов на более вероятный обрыв цепей на низкомолекулярных бороксильных радикалах на стадии постполимеризации объясняет низкую ММ полимера и, как следствие, вырождение гель-эффекта (рис. 3).

В заключение отметим возможность практического применения исследуемого процесса. То, что кислород не ингибирует полимеризацию, а является соучастником многократной передачи цепи, дает возможность проводить полимеризацию ММА непосредственно на воздухе. Действительно, полимеризация протекает и без последующего вакуумирования системы с достаточно высоким выходом (табл. 2). Как и при полимеризации в вакууме, в данном случае наблюдается рост M_n полимера с конверсией. Однако наличие кислорода в системе приводит к тому, что процесс зарождения новых цепей продолжается в течение всей полимеризации, при этом возрастает и скорость обрыва цепей, поэтому общая длина кинетических цепей становится существенно меньше. В результате скорость полимеризации снижается, а ММР продукта уширяется (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grummit O.* // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 1811.
2. *Furukava J., Tsuruta T., Imada T., Fukutani H.* // Macromol. Chem. 1959. V. 31. P. 122.
3. *Hansen R.L., Hamann R.R.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2868.
4. *Hansen R.L.* //J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 4215.
5. *Talamini G., Vidatto G.* // Makromol. Chem. 1961. B. 50. S. 129.
6. *Welch F.G.* // J. Polymer. Sci. 1962. V. 61. P. 243.
7. *Zutty N., Welch F.G.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 445.
8. *Arimoto F.S.* // J. Polym. Sci. A. 1966. V. 4. P. 275.
9. *Arancibia E., Grotewold J., Lissi E.A., Villa E.A.* // J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. P. 3430.
10. *Borsini G., Cipolla M.* // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. P. 291.
11. *Kojima K., Iwata Y., Napayama M., Iwabuchi S.* // J. Polym. Sci. B. 1970. V. 8. P. 541.
12. *Utimoto K., Tanaka T., Farubayashi T., Nozaki H.* // Tetrahedron Lett. 1973. P. 787.

13. *Davies A.G., Roberts B.P.* // J. Organomet. Chem. 1969. V. 19. P. 17.
14. *Krusic P.J., Koshi J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 3942.
15. *Rensch R., Friboli H.* // Chem. Ber. 1977. V. 110. P. 2189.
16. *Hunschens R., Rensch R., Fribolin H.* // Chem. Ber. 1981. V. 114. P. 3581.
17. *Chung T.C.M., Janvikul W., Lu H.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 3. P. 705.
18. *Chung T.C.M.* // Polym. News. 2003. V. 28. № 8. P. 238.
19. *Chung T.C.M., Zhang Z.-C.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 16. P. 5187.
20. *Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Скатова А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1516.
21. *Додонов В.А., Скатова А.А., Кузнецова Ю.Л., Брежнева И. И.*// Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1478.
22. *Ердяков С.Ю., Мельник О.А., Гурский М.Е., Игнатенко А.В., Выгодский Я.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. Т. 10. С. 2120.
23. *Ердяков С.Ю., Мельник О.А., Буданов Д.В., Гарина Е.С., Плуталова А.В., Заремский М.Ю., Гурский М.Е., Выгодский Я.С., Бубнов Ю.Н.* // Тез. докл.Четвертой Всероссийской Каргинской конф. “Наука о полимерах 21-му веку”. М., 2007. Т. 1. С. 92.
24. *Erdyakov S.Yu., Budanov D.V., Plutalova A.V., Zaremski M.Yu., Gurski M.E., Bubnov Yu.N.* // Abstrs Eur. Polym. Congress. Portoroz, Slovenia, 2007. P. 1.2.25.
25. *Mori S.* // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. P. 1719.
26. *Кучанов С.И.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 199.
27. *Голубев В.Б., Патра Б.Б., Петрухина О.О., Стояченко И.Л., Штайнерт Ф., Зубов В.П.* // Деп. в ВИНИТИ 1269-81. М., 1980. 16 с.
28. *Hong H., Chung T.C.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 17. P. 6260.
29. *Chung T.C.* // Pat. 6420502 B1. USA. 2002.
30. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut. New York: Wiley, 1989.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 1, с. 105–110

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:542.954:536.6

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2011 г. В. М. Гольдберг, А. В. Тодинова, А. Н. Щеголихин, С. Д. Варфоломеев

Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
119334 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 31.03.2010 г.
Принята в печать 06.05.2010 г.

Проведен компьютерный расчет кинетической схемы термостимулированной поликонденсации аспарагиновой кислоты в твердой фазе. Схема предусматривает, что поликонденсация проходит как автокаталитический рост полимерной цепи, за которым следует дегидратация полимера. Этот процесс идет параллельно в двух зонах матрицы с одинаковыми продуктами превращения, но различными константами скорости реакций. Аррениусовские параметры каждой из четырех химических стадий определены путем решения обратной кинетической задачи. Расчетные функции практически не отличаются от кинетических кривых, полученных при трех режимах двух термохимических методов исследования – термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные параметры описываются зависимостью компенсационного эффекта, согласно которой логарифм предэкспоненты является линейной функцией энергии активации. Высказано предположение, что бимолекулярная реакция роста цепи в одной из зон протекает по мономолекулярному закону.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время опубликованы результаты огромного количества исследований по реакциям поликонденсации аминокислот биологического происхождения вообще и аспарагиновой кислоты в частности. В последнем случае хорошо изучена структура продуктов многочисленных химических превращений, протекающих во время этого процесса. Имеются данные по влиянию условий проведения реакции на состав и ММ продуктов поликонденсации. Однако молекулярный и кинетический механизм поликонденсации аспарагиновой кислоты остается в значительной степени неясным. Одна из важных причин – недостаток работ по изучению этого процесса на уровне количественных кинетических параметров. Так, в работе [1] предпринята попытка для поликонденсации аспарагиновой кислоты в растворе. Несмотря на использование современных методик получения экспериментальных данных и их обработки, полученные количественные характеристики носят вероятностный характер из-за сложности анализируемой системы. В работе [2] была изучена кинетика твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты методом динамического ТГА.

Скорость потери массы, согласно данным этой работы, возрастает с повышением температуры, затем уменьшается до минимального значения. После этого наблюдается второй рост скорости. Таким образом, на кривых ТГА имеются два максимума скорости. Авторы интерпретировали этот факт на качественном уровне как проявление химической двустадийности поликонденсации. В ходе первой стадии образуется полиаспарагиновая кислота (**ПАСП**), а в ходе второй, в результате ее полимераналогичного превращения – конечный продукт полисукцинимид (**ПСИ**). Однако причина появления трех экстремумов на кинетических кривых потери массы заключается не в последовательности двух реакций, приводящих к конечному продукту, а в особенностях влияния матрицы на твердофазные процессы. Это показано на количественном кинетическом уровне в наших предыдущих работах [3, 4] методом изотермического ТГА.

Следует отметить, что метод ТГА вообще должен быть весьма продуктивен для изучения таких процессов, как поликонденсация, где выделение низкомолекулярного летучего продукта происходит в каждом элементарном акте сложного превращения. Однако как динамический, так и изотермический вариант метода имеют недостатки. В изотермическом методе это связано с периодом нагревания до нужной температуры, в ходе кото-

E-mail: goldberg@sky.chph.ras.ru (Гольдберг Владимир Михайлович).

рого уже могут быть образованы некоторые продукты реакции. В таком случае становится неопределенным время начала реакции. Кроме того, при низких температурах время проведения реакции может оказаться аномально большим, и на конечный результат могут влиять уже характеристики прибора, например дрейф базовой линии. В динамическом режиме непрерывное изменение температуры, особенно в сложных химических процессах, создает определенные трудности при интерпретации результатов. Поэтому, например, общепринятый в термохимии расчет кинетических параметров по методу Озавы–Флинна–Уолла [5] называется безмодельным, т.е. не предполагает никакой кинетической схемы кроме реакции первого порядка. Другие подходы [6, 7] к расчету кинетических схем при динамических режимах ТГА и ДСК также не выходят за рамки мономолекулярных процессов. Полученные таким способом кинетические параметры не имеют прямого отношения к механизму реакции. Общим недостатком обоих вариантов ТГА является возможное искажение кинетики вследствие диффузионных затруднений при выходе летучего продукта. Однако в одной из наших предыдущих работ [4] было показано, что диффузионными препятствиями выхода воды из зоны реакции можно пренебречь.

В настоящей работе предпринята попытка изучения поликонденсации аспарагиновой кислоты методами ТГА и ДСК в различной модификации: изотермической, динамической и псевдоизотермической, т.е. динамической, но проходящей при очень медленном повышении температуры. Сравнение получаемых кинетических параметров, как предполагалось, должно было дать надежную информацию о механизме реакции в столь сложной системе параллельно-последовательных химических реакций, протекающей в кинетически неравноценных областях твердой фазы.

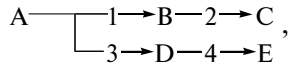
ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом изучения кинетики термической поликонденсации была *L*-аспарагиновая кислота фармацевтической чистоты производства фирмы “Panreac” (Испания) в интервале 170–228°C.

Поскольку термически стимулируемая реакция превращения аспарагиновой кислоты в ПСИ сопровождается выделением воды (в условиях реакции – летучего побочного продукта), для изучения кинетики реакции использовали метод ТГА. Все измерения проводили на приборе “Perkin-Elmer TGA-7” в токе воздуха либо аргона.

Для измерений методом ДСК использовали прибор “Perkin-Elmer DSC-7”. Изотермическую ДСК-термограмму регистрировали до полного завершения процесса твердофазного превращения аспарагиновой кислоты в ПСИ. Для корректировки дрейфа базовой линии прибора в ходе длительных экспериментов после окончания реакции каждый образец прогревали вторично в идентичных условиях. Затем из первой ДСК-термограммы, отражающей процесс твердофазного превращения аспарагиновой кислоты в ПСИ, вычитали вторую, связанную только с изменением теплоемкости образца в тигле и дрейфом базовой линии ДСК в ходе всего эксперимента.

Решение обратной кинетической задачи – нахождение констант скорости отдельных стадий химического превращения по суммарной кинетической кривой – проводили по компьютерной программе Netzsch Thermokinetics. В этой программе расчет проводится для определенного набора кинетических схем. В нашем случае закладывали следующий вариант кинетической схемы:



где A – аспарагиновая кислота, B и D – ПАСП, C и E – ПСИ.

В этой схеме предполагается, что реакции роста цепи 1 и 3 в обеих зонах матрицы являются автокаталитическими, в которых катализ осуществляется продуктом этих реакций, а последующие реакции дегидратации 2 и 4 в полимере (или олигомере) с образованием сукцинимидного цикла – простыми мономолекулярными.

В соответствии с этим вариантом превращение исходного вещества идет параллельно в двух одинаковых по продуктам, но разных по величине констант скоростей направлениях. Каждое из направлений проходит через автокаталитическую стадию (реакции 1 и 3) роста полимерной цепи, за которой следует реакция дегидратации первого порядка (реакции 2 и 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны экспериментальные данные и результаты расчета 11 изотермических кривых ТГА, полученных при температурах 182.4–227.9°C. Видно, что предложенная кинетическая схема практически идеально описывает экспериментальные данные в достаточно широком диапазоне температур, которые приводят к изменению максимальных скоростей процесса на два порядка. Эта же схема достаточно хорошо описывает эксперимент и в динамическом режиме ТГА (рис. 2) в диапазоне скоростей повышения температуры 5–20 град/мин.

В методе ДСК фиксируется поглощение тепла в ходе реакции, которое должно быть однозначно связано с кинетикой процесса. Следовательно, и ДСК должна подчиняться той же кинетической схеме.

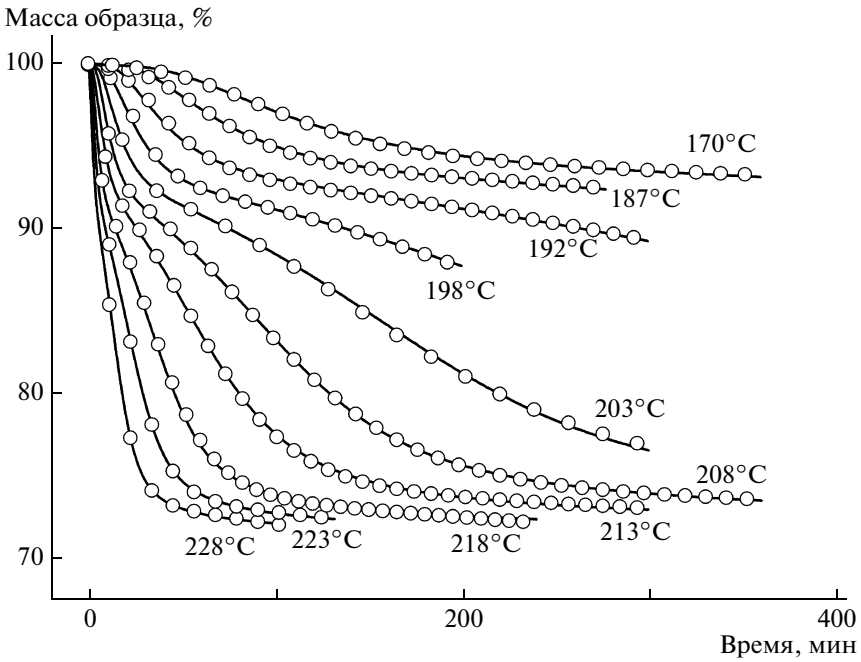


Рис. 1. Изотермы ТГА аспарагиновой кислоты в токе аргона: точки – эксперимент; сплошные линии – расчет.

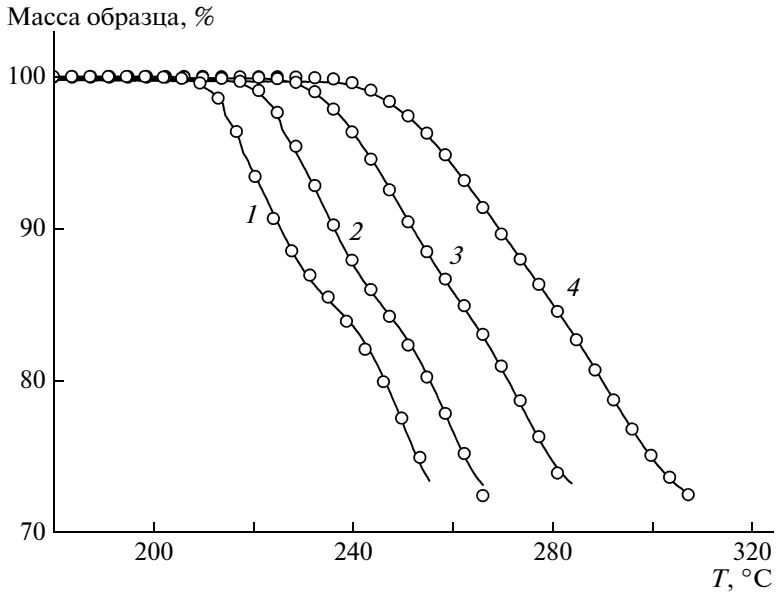


Рис. 2. Кривые динамического ТГА аспарагиновой кислоты: точки – эксперимент; сплошные линии – расчет. Скорость нагревания 2.5 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*) и 20 град/мин (*4*).

Как видно на рисунках, полученные в результате расчета кинетические параметры дают прекрасное согласование теории и эксперимента. Коэффициент корреляции при сопоставлении этого расчета и эксперимента составляет 0.9999.

Результаты аналогичного расчета для псевдоизотермической ДСК аспарагиновой кислоты представлены на рис. 3. Скорость подъема температуры составляла 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5 град/мин. Данные в случае ДСК корректировали на потерю массы, которую определяли по данным ТГА. На этом же рисунке приведены теоретические кривые и экспериментальные данные для опытов ДСК в так называемом псевдоизотермическом режиме, при котором повышение температуры происходит достаточно медленно, со скоростью

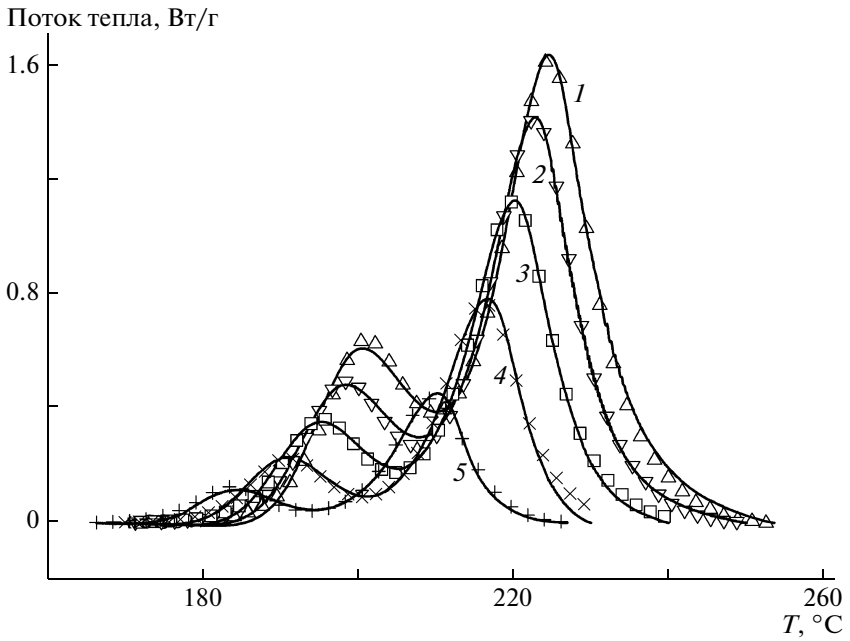


Рис. 3. Псевдоизотермы ДСК аспарагиновой кислоты: точки – эксперимент; сплошные линии – расчет. Скорость нагревания 0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*), 0.4 (*4*) и 0.5 град/мин (*5*).

менее 1 град/мин. Видно, что расчетные кривые удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Однако здесь согласование теории и эксперимента не так хорошо, как в предыдущих случаях. Частично это можно объяснить тем, что различие двух функций гораздо ярче проявляется, когда они сравниваются в дифференциальном виде, как в случае с ДСК. Однако не исключено, что в динамике искажение истинной кинетики для автокаталитических реакций в результате изменения структуры твердой фазы оказывается большим, чем при изотермическом режиме, несмотря на достаточно малую скорость подъема температуры.

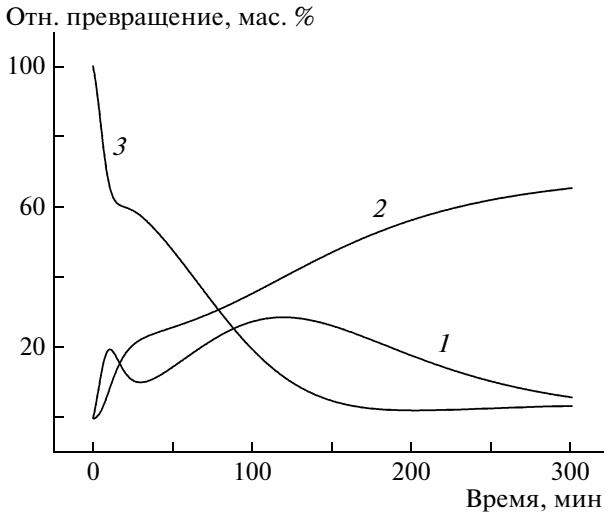


Рис. 4. Расчетные кривые продуктов поликонденсации аспарагиновой кислоты при 205°С: *1* – ПАСП; *2* – ПСИ; *3* – аспарагиновая кислота.

На рис. 4 показаны расчетные кинетические кривые расхода исходной аспарагиновой кислоты (кривая *3*), накопления конечного продукта ПСИ (кривая *2*) и текущего количества промежуточного продукта – ПАСП (кривая *1*). Тот факт, что общий процесс химического превращения протекает двумя независимыми маршрутами, наиболее ярко проявляется в кинетической кривой ПАСП. Ее форма практически повторяет кинетику ДСК и дифференциальную форму изотерм ТГА. Это понятно, поскольку скорость процесса определяется количеством катализирующего продукта.

На кинетических кривых аспарагиновой кислоты и ПСИ также видно, что процесс проходит сложным образом: расход аспарагиновой кислоты и накопление ПСИ резко замедляются при степени превращения около 40%, вблизи того времени, когда количество промежуточного продукта ПАСП достигает своего минимального значения.

Следует отметить, что получить экспериментальные подтверждения этой особенности твердофазной поликонденсации помимо термограмм ТГА и ДСК будет довольно трудно. Дело в том, что экспериментальный разброс в методах определения количеств аспарагиновой кислоты и ПСИ сравнительно велик и, по-видимому, не позволит надежно фиксировать изломы на их кинетиче-

Аррениусовские параметры реакций поликонденсации АСП, полученные разными методами

Метод	E_1	E_2	E_3	E_4	$\lg A_1$	$\lg A_2$	$\lg A_3$	$\lg A_4$
	кДж/моль				$[c^{-1}]$			
Аналитический расчет	161.3	–	195.7	–	56.7	–	80.2	–
Изотермический ТГА	164.7	154.4	185.5	182.4	58.7	59.9	36.9	63.5
Изотермическая ДСК	178.1	140.7	246.1	1530.5	65.1	53.34	77.0	588.0
Динамический ТГА	145.7	144.9	131.5	147.4	50.0	56.4	52.9	50.0
Динамический ДСК	151.6	121.8	207.5	119.3	52.9	44.9	54.2	39.5
Псевдоизотермический ТГА	181.4	171.8	185.6	0.021	65.7	67.6	38.4	–17.64
Псевдоизотермический ДСК	89.0	197.8	149.9	85.3	25.2	75.6	42.0	41.2

ских кривых, которые хорошо видны в рассчитанных функциях.

В таблице представлены результаты вычисления аррениусовских параметров для всех констант скоростей реакций, происходящих в ходе твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты. Термостимулированную поликонденсацию реализовывали при трех режимах осуществления ТГА и ДСК – изотермическом, псевдоизотермическом и динамическом. Видно, что как эффективные энергии активации E, так и логарифмы предэкспонент $\lg A$ для каждой данной реакции не сохраняют постоянного значения, как это можно было полагать заранее, а изменяются в весьма широком диапазоне. По-видимому, это обусловлено влиянием структуры матрицы, реагирующей на неодинаковые температурно-временные изменения при разных режимах. Такие изменения могут сказываться на форме кинетических кривых и тем самым на результатах численной оптимизации параметров.

Изменения полученных величин подчиняются определенной закономерности. В координатах E–$\lg A$ параметры, приведенные в таблице, образуют две прямые линии (рис. 5). Не показаны на рисунке экспериментальные точки, соответствующие реакции 3 при аналитическом расчете и в ходе псевдоизотермической ДСК (первая и седьмая строки таблицы соответственно), а также реакции 4 в изотермической ДСК (третья строка таблицы). Эти точки оказались выброшенными из наблюдаемых закономерностей по различным причинам.

Первая прямая описывает параметры реакций: 1 (автокаталитический рост полимерной цепи в первой “быстрой” зоне); 2 (дегидратация ПАСП в первой “быстрой” зоне); 4 (дегидратация ПАСП во второй “медленной” зоне). Вторую прямую образуют величины параметров реакции 3 – автокаталитический рост полимерной цепи во второй “медленной” зоне.

Известно, что линейная зависимость, изображенная на рис. 5, называется компенсационным эффектом. Это явление характерно для близких по природе реакций. Данные рис. 5 показывают, что прямые компенсационного эффекта существенно различаются по углу наклона и отсекаемому на оси ординат отрезку. В пределах интервала энергий активации 125–188 кДж/моль, где располагается основная масса полученных данных, разница по предэкспоненте составляет 6–7 десятичных порядков. Следует отметить, что одна и та же закономерность компенсационного эффекта (рис. 5, прямая *1*) описывает две мономолекулярные реакции и одну автокаталитическую, которая по определению является бимолекулярной. Причины этого интересного явления лежат, по-видимому, в том, что в “быстрой” зоне реагирующие группы (амин и карбоксил) нахо-

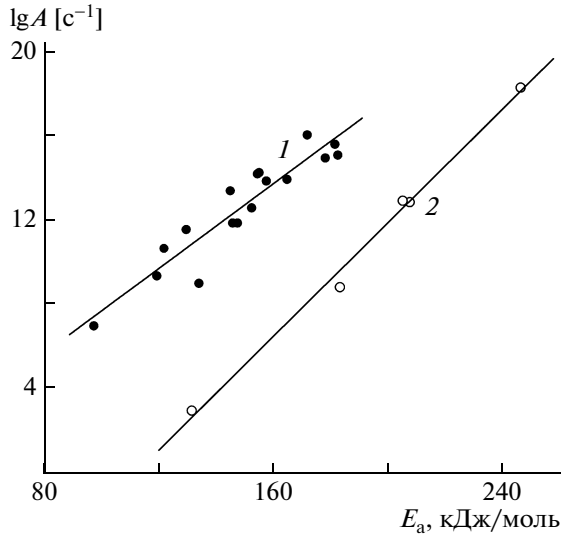


Рис. 5. Зависимость логарифма предэкспоненты от энергии активации реакций при ТГА и ДСК аспарагиновой кислоты в аргоне: *1* – для реакций 1 и 2 в “быстрой” зоне и реакции 4 в “медленной” зоне; *2* – для реакции 3 в “медленной зоне”.

дятся рядом. В таком случае расходование этой пары будет описываться мономолекулярным законом. В "медленной" зоне эти группы удалены друг от друга, и как для любой бимолекулярной реакции в твердой фазе, столкновения, а следовательны, и взаимодействие этих групп затруднены.

Кинетический компенсационный эффект представляет собой довольно широко распространенное явление для ряда однотипных реакций. Однотипными считают реакции, которые различаются лишь структурой одного из реагентов (например, при замене заместителя) либо условиями проведения (состав и pH среды, катализатор и т.п.). В результате компенсационного эффекта константы скорости в данной серии однотипных реакций могут быть близки, так как их изменения вследствие изменений энергии активации частично компенсируются соответствующими изменениями величины логарифма предэкспоненты. Теоретические объяснения компенсационного эффекта основаны на учете коллективных явлений в среде, сопровождающих элементарный акт реакции, например быстрых и обратимых переориентаций молекул в сольватной оболочке или звеньев в полимерной цепи. Благодаря своей кооперативности эти явления весьма чувствительны к сравнительно слабым структурным изменениям вещества. В непрерывно меняющейся структуре твердой фазы исходное кристаллическое вещество переходит в аморфное. Поэтому температурно-временной режим реакции оказывает такое сильное влияние на величины констант скоростей отдельных стадий сложного процесса.

Таким образом, кинетическая схема твердофазной поликондесации аспарагиновой кислоты как химически двустадийного процесса, проходящего параллельно в двух зонах матрицы, количественно подтверждена компьютерным расчетом по стандартной программе Netzsch Thermokinetics. Первая стадия – рост полимерной цепи – катализируется продуктом этой реакции. Логарифмы предэкспонент реакций, проходящих при различных режимах ТГА и ДСК, линейно зависят от энергий активации соответствующих превращений – наблюдается кинетический компенсационный эффект. Однако параметры реакции роста цепи "медленной" зоны образуют свою прямую компенсационного эффекта, существенно отличающуюся от закономерности для остальных реакций. Это дает основание для предположения о мономолекулярном законе протекания стадии роста цепи в "быстрой" зоне матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cox J.S., Seward T.M.* // Geochim. Cosmochim Acta. 2007. № 71. P. 797.
2. *Wang Y., Zhang J., Hou U., Ruan G., Pan M., Liu T.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. № 73. P. 923.
3. *Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В., Щеголихин А.Н., Варфоломеев С.Д.* // Докл. РАН. 2008. Т. 423. № 5. С. 635.
4. *Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В., Щеголихин А.Н., Варфоломеев С.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 4. (в печати)
5. *Opfermann J., Kaisersberger E.* // Termochim. Acta. 1992. № 203. P. 167.
6. *Cumbrera F.L., Sanchez-Bajo F.* // Thermochim. Acta. 1995. №. 266. P. 315.
7. *Galwey A.K., Brown M.E.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. № 60. P. 863.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 1, с. 111–120

СИНТЕЗ

УДК 541.64:535.5

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФЕНИЛАМИН- И ОКСАДИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2011 г. Г. И. Носова*, А. В. Якиманский*, Н. А. Соловская*, Е. В. Жукова*, Р. Ю. Смыслов*, А. Р. Тамеев, Е. Л. Александрова***, Т. В. Магдесиева******

**Учреждение Российской академии наук*
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
***Учреждение Российской академии наук*
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 31
****Учреждение Российской академии наук*
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
*****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 03.12.2009 г.
Принята в печать 22.04.2010 г.

На основе 4,4'-диаминотрифениламина и оксадиазолсодержащих диаминов синтезированы растворимые ароматические полиимиды и сополиимиды. Полиэфироксадиазолы получены исходя из дихлорангидридов и оксадиазолсодержащих дигидразидов кислот. Исследованы оптические, электрохимические и термические свойства полимеров. Показано, что оксадиазолсодержащие полиимиды и полиэфироксадиазолы способны к транспорту электронов, а трифениламинсодержащие полиимиды и сополиимиды – к транспорту дырок и электронов.

ВВЕДЕНИЕ

Фотопроводящие полимеры активно используют в информационных технологиях, так как они являются перспективными материалами для микроэлектроники и фотоники. Термостойкие трифениламинсодержащие полиимиды (**ТПИ**) обладают высоким уровнем светочувствительности и, благодаря своим дырочно-проводящим свойствам, находят применение в качестве транспортных слоев, например в светодиодных устройствах [1–3]. Энергия высшей занятой молекулярной орбитали ТПИ близка к работе выхода электронов слоя, состоящего из оксидов индия и олова (**ITO**), который используют как анод в светодиодных устройствах, что позволяет эффективно инжектировать дырки из анода в полимерный слой.

Введение в основную или боковую полимерные цепи электронодонорных фрагментов (карбазола, трифениламина) усиливает дырочную проводимость, а электроноакцепторных звеньев (хинолиновых, хиноксалиновых или арилоксадиазольных) – электронную проводимость полимера. Производные трифениламина и арилоксадиазола используют также в виде низкомолекулярных добавок к транспортным слоям [4–19]. Следует заметить, что в отдельных случаях полиимиды могут выступать и в качестве электронотранспортных материалов, благодаря наличию акцепторных фталимидных центров [3, 20]. В отличие от наиболее широко применяемых проводящих полимеров – полифениленвиниленов и полифлуоренов, ПИ обладают высокой термоокислительной стабильностью на воздухе и фотостабильностью [12, 19]. Совершенствование производства электронных устройств выдвигает задачу создания полимерных структур, обладающих как дырочной, так и электронной проводимостью. При этом значения подвижности зарядов обоих знаков должны быть сбалансированы, что позволяет предотвратить их аннигиляцию вблизи одного из электродов. Необходимым технологическим условием также является растворимость

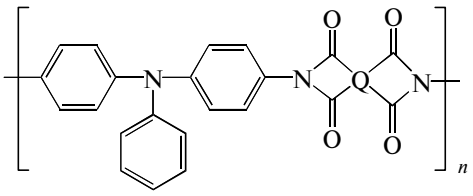
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке государственного проекта "Разработка нового поколения систем визуального отображения информации на основе органических электролюминесцентных материалов" Федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг." (код проекта 02.523.11.3002. 16.05.2007).

E-mail: klengi@yandex.ru (Носова Галина Ивановна).

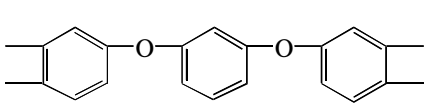
таких полимеров в низкокипящих растворителях (например, хлорированных углеводородах), тем самым ограничивая возможности введения в цепи полимеров фрагментов с протяженными участками сопряжения, ответственных за электронную составляющую проводимости. Решение этой проблемы – сложная синтетическая задача по причине того, что введение объемных заместителей наряду с улучшением растворимости может привести к нарушению межмолекулярных взаимодействий, способствующих формированию центров транспортировки зарядов в несопряженных полимерах. Кроме того, полимеры не должны содержать посторонних примесей, которые могут выступать тушителями люминесценции или ловушками носителей заряда.

Соответствующие полимеры обычно получают на основе сложных по строению мономеров, содержащих как донорные, так и акцепторные группировки, или путем синтеза сополимеров на основе мономеров, обеспечивающих раздельно электронную или дырочную составляющие проводимости [6, 8, 12, 13].

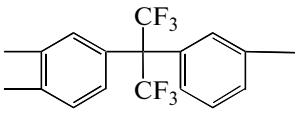
В настоящей работе выполнен синтез и изучены оптические, фотопроводящие и электрохимические свойства ПИ и сополиимидов, содержащих в основной цепи звенья трифениламина и арилоксадиазола, а также полиэфироксадиазолов со структурой



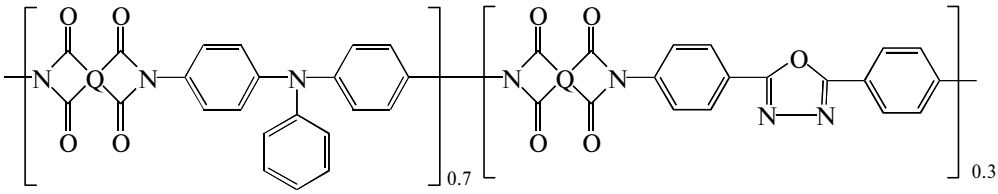
где Q – диангидридный компонент повторяющегося звена ПИ:



$Q = Q_1$ (ТПИ-I)

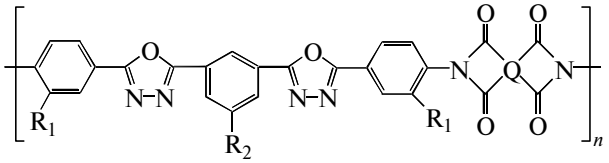


$Q = Q_2$ (ТПИ-II)



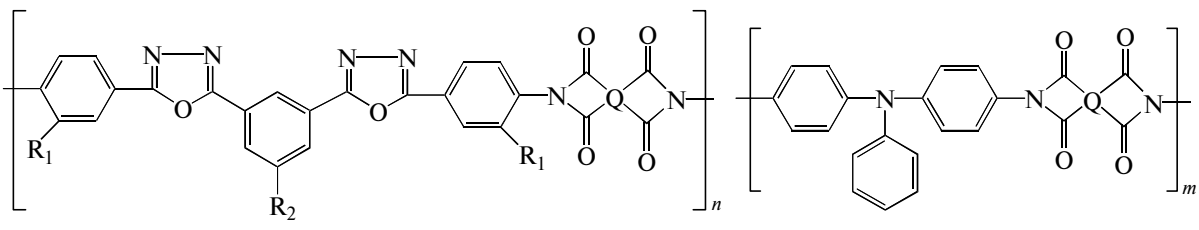
$Q = Q_2$ (СПИОД-I)

С целью повышения растворимости были введены симметричные и асимметричные алкильные заместители в оксадиазолсодержащие диамины, на основе которых синтезированы полиимидооксадиазолы (**ПИОД**):



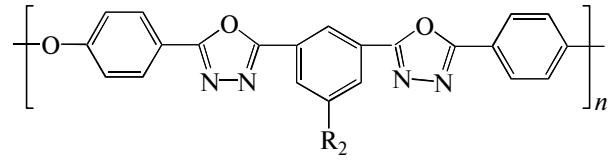
ПИОД-I ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C(CH_3)_3$, $Q = Q_2$); ПИОД-II ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C(CH_3)_3$, $Q = Q_1$); ПИОД-III ($R_1 = H$, $R_2 = OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$, $Q = Q_2$); ПИОД-IV ($R_1 = H$, $R_2 = OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$, $Q = Q_1$).

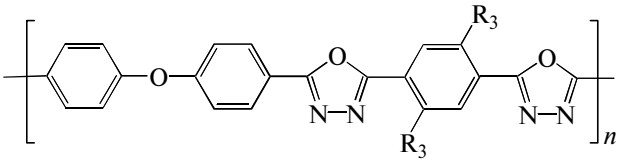
На базе этих же диаминов получены сополиимиды (**СПИОД**), содержащие наряду с трифениламиновыми фрагментами более протяженные, чем у СПИОД-I, трехъядерные фрагменты, разделенные двумя оксадиазольными циклами:



СПИОД-II (n = 0.7, m = 0.3, $R_1 = CH_3$, $R_2 = C(CH_3)_3$, Q = Q_1); СПИОД-III ($n = m$ = 0.5, R_1 = H, $R_2 = OCH_2(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$, Q = Q_1).

Для сравнительной оценки фото- и электрооптических свойств несопряженных полиоксадиазолов с эфирными мостиками в основной цепи был осуществлен синтез полиэфироксадиазолов (**ПЭОД**), не содержащих имидных циклов:





ПЭОД-I ($R_2 = C(CH_3)_3$); ПЭОД-II ($R_3 = OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$); ПЭОД-III ($R_2 = OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H записывали на приборе АС-400 (400 МГц) фирмы "Bruker" в ДМСО-d_6 относительно сигнала растворителя. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Specord M-400", а спектры люминесценции на спектрофотометре LS-100 фирмы PTI (Канада). Ширина щелей на входе и выходе составляла 4 нм. Напряжение (U) на фотоэлектрооптическом умножителе варьировали в интервале 500–700 В. Люминесценцию полимерных пленок изучали со стороны облучения.

Термогравиметрический анализ выполняли в токе азота при скорости подъема температуры 20 град/мин.

Светочувствительность $S_{0.1}$ и квантовый выход фотогенерации носителей заряда η измеряли в электрофотографическом режиме в эквиэнергетическом спектре со средней плотностью потока фотонов 10^{13} см$^{-2}$ с$^{-1}$ в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2–1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала при положительной зарядке поверхности слоя. Интегральную светочувствительность $S'_{0.1}$ определяли при освещении образца белым светом галогеновой лампы КГМ-300 [21].

Подвижность электронов и дырок определяли времяпролетным методом [22].

Вольтамперограммы снимали на фоне 0.05 М $н$-Bu_4NPF_6 в ацетонитриле при 20°C в электрохимической ячейке объемом 10 мл. В качестве материала для рабочего электрода применяли платину и специальный тип графита – пиролизованный полиакрилонитрил с удельной поверхностью 12 м^2/г, позволяющей исследовать растворы низких концентраций. Вспомогательным электродом служила платина, для сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. При измерениях потенциалов полимерных пленок, нанесенных на покрытые ITO стеклянные подложки (5 × 7 мм), применяли платиновый электрод и Ag/AgCl (3.8 KCl) в качестве электрода сравнения.

Полиимиды ТПИ получены как в работе [21].

5-*Трет*-бутил-изофталевую кислоту синтезировали в условиях работы [23]. Дихлорангидриды 5-(окси-2-этилгексил)изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида получали из соответствующих кислот при кипячении их в избытке хлористого тионила.

Синтез диамина 1,3-бис-{2-[5-(4-амино-3-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-трет-бутилбензола

Метиловый эфир 4-нитро-5-метилбензойной кислоты (1). В колбу загружали 18.1 г 4-нитро-5-метилбензойной кислоты, 60 мл метанола и при 0°C прикапывали 14 мл хлористого тионила. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 20°C, а затем 2 ч кипятили на водяной бане. Полученную смесь выливали в воду, желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 100°C. Выход продукта 1 составил 18 г (95%), $T_{пл}$ = 73°C.

Гидразид 4-нитро-5-метилбензойной кислоты (2). Высушенные 5 г нитроэфира 1 растворяли в 200 мл метанола и при 0°C к раствору добавляли 8.0 мл гидразин-гидрата. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 20°C, кипятили 2 ч, а затем выливали в воду. Осадок промывали водой, сушили при 100°C. Выход продукта 2 составил 18 г (90.4%), $T_{пл}$ = 137–138°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 2.53 (с, 3H, CH_3); 4.61 (уш.с, 2H, NH_2); 7.81 (д, 1H); 7.89 (с, 1H); 8.0 (с, 1H).

Дихлорангидрид 5-*трет*-бутил-изофталевой кислоты (3) получали при кипячении 5-*трет*-бутил-изофталевой кислоты в избытке хлористого тионила.

1,3-Дигидразид(4-нитро-5-метилбензол)-5-*трет*-бутил-изофталевой кислоты (4). В колбу загружали 6.596 г (3.4 ммоль) гидразида 2, 40 мл ДМАА и при 0°C добавляли 4.403 г (1.7 ммоль) дихлорангидрида 3. Реакционный раствор перемешивали 3 ч при комнатной температуре и выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили при 80°C в вакууме. Выход продукта 4 составил 9.25 г (95%). ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 1.41 (т, 9H, CH_3); 2.60 (с, 5H, CH_3); 7.97–8.04 (м, 6H); 8.07 (с, 1H); 8.14 (с, 2H); 8.37 (с, 1H); 10.68–10.74 (м, 4H, NHCO).

1,3-*Бис*-{2-[5-(4-нитро-5-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-*трет*-бутилбензол (5). На четвертой стадии 5.0 г динитродигидразида 4 циклизовали в 30 мл бензола при добавлении 2 мл хлористого тионила. Осадок кипятили 22–24 ч, а затем отфильтровывали, промывали ацетоном и водой. Полученный динитродиоксадиазол 5 перекристаллизовывали из ДМФА. $T_{пл}$ = 325–326°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 1.47 (т, 9H, CH_3); 2.63 (с, 5H, CH_3); 8.17 (м, 4H); 8.28 (д, 4H); 8.54 (с, 1H).

1,3-*Бис*-{2-[5-(4-амино-3-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-*трет*-бутилбензол (6). Для синтеза диамина ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C(CH_3)_3$) восстановление 2.0 г динитросоединения 5 проводили в токе аргона в 20 мл ДМФА. При нагревании на водяной бане (90°C) одновременно порциями вводили гидразин-гидрат (3 мл) и катализатор Ni-Re (1.0 г) в течение часа. Перемешивание реакционной смеси продолжали 2 ч при 110–120°C. Раствор отфильтровывали от катализатора и перекристаллизовывали из смеси ДМФА–спирт. Выход продукта 6 составил 0.81 г, $T_{пл}$ = 162–163°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 1.44 (т, 9H, CH_3); 2.16 (с, 6H, CH_3); 5.70 (уш.с, 4H, NH_2); 6.75 (д, 2H); 7.71–7.93 (м, 4H); 8.22 (с, 2H); 8.46 (с, 1H).

Синтез диамина 1,3-бис-{2-[5-(4-амино-фенил)-1,3,4-оксадиазол]}-5-окси-2-этилгексилбензола

Диметиловый эфир [5-(окси-2-этилгексил)]изофталевой кислоты (7). В колбу загружали 60 мл ДМФА, 15.4 г (0.11 моль) свежепрокаленного карбоната калия, 21.0 г (0.10 моль) диметилового эфира 5-гидроксиизофталевой кислоты и 19.6 мл (0.11 моль) 2-этилгексилбромида. Реакционную смесь сначала нагревали в течение часа при 100–110°C, а потом 5 ч при 130°C. Охлажденную суспензию выливали в воду и продукт реакции экстрагировали этилацетатом, который сушили сульфатом магния. Этилацетат отгоняли и анализировали вязкий продукт реакции. Поскольку в ходе синтеза часть сложноэфирных групп соединения 7 может гидролизоваться, то полученный продукт повторно этерифицировали по методике, описанной выше для соединения 1. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 0.87 (м, 6H, CH_3); 1.27 (м, 4H, CH_2); 1.33–1.45 (м, 3H, CH_2); 1.65 (т, 1H, CH); 3.85 (с, 6H, OCH_3); 3.92 (д, 2H, OCH_2); 7.62 (с, 2H); 8.01 (с, 1H).

Дигидразид [5-(окси-2-этилгексил)]изофталевой кислоты (8) получали из соединения 7 и гидразин-гидрата аналогично соединению 2. $T_{пл}$ = = 142–143°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 0.89 (м, 6H, CH_3); 1.38 (м, 4H, CH_2); 1.40–1.45 (м, 3H, CH_2); 1.68 (т, 1H, CH); 3.91 (д, 2H, OCH_2); 4.52 (уш.с, 4H, NH_2); 7.46 (с, 2H); 7.85 (с, 2H); 9.77 (уш.с, 2H, NHCO).

1,3-*Бис*-[(4-нитрофенил)гидразид]5-(окси-2-этилгексил)бензол (9) получали из соединения 8 и 4-нитробензохлорида по методике для соединения 4. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 0.87–0.94 (м, 6H, CH_3); 1.31 (м, 4H, CH_2); 1.44 (м, 2H, CH_2); 1.73 (м, 1H, CH); 4.01 (д, 2H, OCH_2); 7.66 (с, 2H); 8.07 (с, 1H); 8.14 (д, 4H); 8.37 (д, 4H); 10.79 (с, 2H, NHCO); 10.95 (с, 2H, NHCO).

1,3-*Бис*-{2-[5-(4-нитро-5-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-(окси-2-этилгексил)бензол (10) получали из соединения 9 аналогично соединению 5. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 0.91 (м, 3H, CH_3); 0.95 (м, 3H, CH_3); 1.48 (м, 4H, CH_2); 1.77 (уш.с, 1H, CH); 4.11 (с, 2H, OCH_2); 7.84 (с, 2H); 8.34 (с, 1H); 8.42 (с, 8H).

1,3-*Бис*-{2-[5-(4-амино-5-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-(окси-2-этилгексил)бензол (11) получали из соединения 10 по методике синтеза соединения 6. $T_{пл}$ = 168–169.5°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 0.93 (м, 6H, CH_3); 1.35–1.65 (м, 8H, CH_2); 1.89 (уш.с, 1H, CH); 4.07 (с, 2H, OCH_2); 7.85 (уш.с, 4H, NH_2); 6.70 (д, 4H); 7.70 (с, 2H); 7.79 (д, 4H); 8.22 (с, 1H).

В качестве мономеров для синтеза ПЭОД использовали дигидразид 4,4'-дикарбоксидифенилоксида, синтезированный из 4,4'-дикарбоксидифенилоксида аналогично соединению 2 $T_{пл}$ = 230–231°C, дигидразиды 8 и 14 (см. ниже), а также дихлорангидрид 3 и дихлорангидрид 4,4'-дикарбоксидифенилоксида.

Диметиловый эфир 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (12) получали из 2,5-гидрокситерефталевой кислоты в метаноле в присутствии хлористого тионила.

Диметил-2,5-диокси-(2-этилгексил)терефталат (13). В колбу загружали 22.6 г соединения 12, 100 мл ДМФА и 35.6 г свежепрокаленного поташа, а затем перемешивая при 80°C добавляли 43 мл 2-этилгексил бромида. Перемешивание продолжали 30 мин при 80, 1.5 ч при 110 и 2 ч при 130°C, после чего реакционную смесь выливали в воду. Продукт реакции экстрагировали этилацетатом (3 раза по 250 мл) и промывали водой. Этилацетатные вытяжки сушили над $MgSO_4$. Этилацетат отогнали и получили вязкий продукт 13 светло-бежевого цвета с выходом 60%. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 0.87–0.93 (м, 12 $H_{ал}$); 1.2–1.52 (м, 16H, CH_2); 1.6–1.7 (к, 2H, CH); 3.85 (с, 6H, $COOCH_3$); 3.9 (с, 4H, OCH_2); 7.66 (с, 2$H_{ар}$).

Дигидразид 2,5-диокси-(2-этилгексил)терефталевой кислоты (14). В колбу загружали 10 г диэфира 13 и 50 мл метанола. При перемешивании добавляли 7 мл гидразин-гидрата и нагревали реакционную смесь в течение 18 ч. Осадок отфильтровали, промыли водой, дважды пере-

кристаллизовывали с углем из спирта и сушили белый продукт 14 при 100°C в вакууме. $T_{пл}$ = 104–105°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 0.74–0.94 (м, 12$H_{ар}$); 1.31–1.46 (м, 16H, $H_{ал}$); 1.72–1.77 (к, 2H, CH); 3.98 (с, 4H, OCH_2); 4.56 (уш.с, 4H, NH_2); 7.44 (с, 2$H_{ар}$); 9.12 (с, 2H, NHCO).

Синтез ПИОД и СПИОД. В трехтубусной колбе в токе аргона к раствору 0.1500 г (0.3 ммоль) 1,3-*бис*-{2-[5-(4-амино-3-метилбензол)оксадиазол]}-5-*трет*-бутилбензола (6) в 1.1 мл N-метилпирролидона присыпали 0.1256 г (0.3 ммоль) диангидрида 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопропилидентетракарбоновой кислоты (Q_2). Вязкий раствор полимера перемешивали при комнатной температуре 7–10 ч, после чего разбавляли N-метилпирролидоном до концентрации 7% и, с целью имидизации полиамидокислоты, добавляли смесь уксусного ангидрида 0.67 мл и пиридина 0.3 мл. Перемешивание продолжали 8 ч при 20°C, затем раствор полимера нагревали до 50–80°C и выдерживали при этой температуре еще 2 ч. После охлаждения ПИ высаживали в спирт, промывали спиртом и сушили. Далее полимер растворяли в хлороформе, отфильтровывали и осаждали спиртом, промывали горячим спиртом и серным эфиром. Белый порошок ПИОД-I сушили в вакууме 20 ч при 50 и 4 ч при 120°C. СПИОД получали по аналогичной методике при различном соотношении 4,4'-диаминотрифениламина и оксадиазолсодержащего диамина.

Синтез ПЭОД. В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой, загружали 0.4 г (0.0014 моль) дигидразида 4,4′-дикарбоксидифенилового эфира и 1.6 мл ДМАА, затем колбу охлаждали на ледяной бане и добавляли 0.3682 г (0.0014 моль) дихлорангидрида 5-*трет*-бутилизофталевой кислоты. Через 20 мин температуру доводили до 20°C и продолжали перемешивать в течение 8 ч. Форполимерный полигидразид в виде белых хлопьев высаживали в этиловый спирт, фильтровали и сушили в вакууме при 80°C; выход составил 0.72 г (100%). Полученный полимер подвергали внутримолекулярной циклизации. Для этого смесь из 0.1 г форполимера, 0.2 мл хлористого тионила и 5 мл хлороформа кипятили 26 ч. После охлаждения прозрачный раствор полимера выливали в спирт, белый осадок отфильтровали, многократно промывали спиртом, дважды кипятили в спирте. После сушки полимер растворяли в хлороформе и повторно высаживали в спирт. Сушили осадок синтезированного ПЭОД-I в вакууме при 100°C. Аналогично получали ПЭОД-II и ПЭОД-III.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали изменение проводимости ПИ в результате введения в полимерные цепи электроноакцепторных дифенилоксадиазольных групп.

Полимеры ПИОД получали одностадийной поликонденсацией оксадиазолсодержащих диаминов и диангидридов с последующей имидизацией под действием смеси уксусного ангидрида и пиридина (1 : 1). Все синтезированные гомополиимиды и сополиимиды растворялись в амидных растворителях и хлороформе. Аминогруппы из-за наличия в *пара*-положении бензольного кольца акцепторного оксадиазольного звена имели низкую реакционную способность по сравнению с известными “мостичными” диаминами. Были получены полимеры с характеристической вязкостью [η] = 0.25–0.34 дл/г, а при проведении синтеза ПИОД-II в *м*-крезоле при 150–180°C – с [η] = = 0.70 дл/г. Но в последнем случае светочувствительность полимера $S_{0.1}$ несколько снижалась с 1.0×10^{-3} до 0.8×10^{-3} см^2/Дж.

В синтезе сополимеров СПИОД-II и СПИОД-III в качестве сомономера использовали 4,4'-диаминотрифениламин. При этом характеристическая вязкость полимеров составила 0.42 и 0.55 дл/г соответственно.

ПЭОД получали низкотемпературной поликонденсацией в растворе ДМАА на основе дигидразида 4,4'-дикарбоксидифенилоксида и дихлорангидрида 5-*трет*-бутил-изофталевой кислоты (ПЭОД-I), дихлорангидрида дифенилоксиддикарбоновой кислоты и дигидразидов [2,5-(диокси-2-этилгексил)]терефталевой кислоты (ПЭОД-II) и [5-(оксо-2-этилгексил)]изофталевой кислоты (ПЭОД-III). Циклизация полигидразидов зависела как от молекулярной структуры форполимера, так и от используемой среды, выбранной для реакции. Полученные на первой стадии вязкие растворы полигидразидов осаждали в воду, сушили при 100°C и подвергали циклодегидратации. В качестве растворителей, играющих одновременно роль и водоотнимающей среды, использовали полифосфорную или метансульфоновую кислоту с добавлением P_2O_5, хлорокись фосфора, а также N-метилпирролидон с добавлением (с целью отгона выделяющейся воды) высококипящего N-циклогексил-2-метилпирролидона и толуола. В полифосфорной кислоте циклизация протекала при 200–210°C в течение 6 ч. После выделения и очистки был получен темный порошок ПЭОД-I. В спектре ЯМР ^{1}H полимера отсутствовали гидразидные сигналы в области 10.56 и 10.72 м.д., а количество ароматических протонов (11H) соответствовало алифатическим (9H).

Как правило, в метансульфоновой кислоте циклизация ароматических гидразидов протекает при 140°C в течение 3–5 ч и в этих условиях был получен ПЭОД-I (при 150°C метансульфоновая кислота разлагается). Выделенный полимер темного цвета по данным ЯМР ^{1}H был полностью

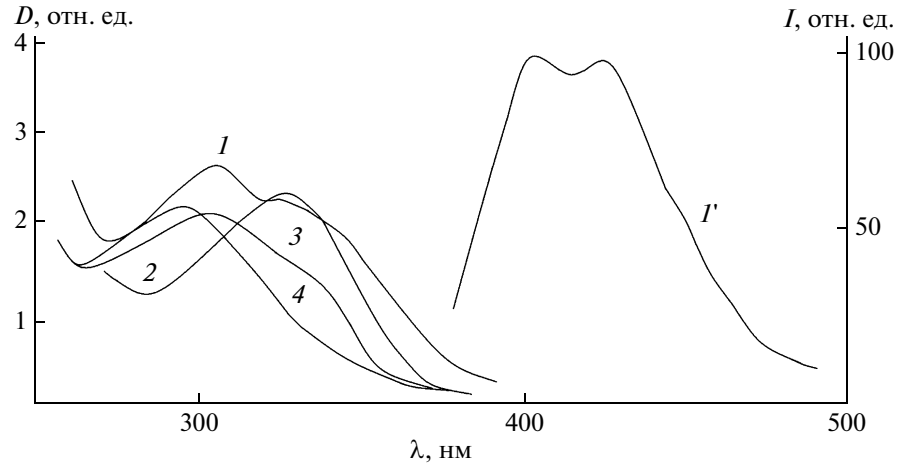


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (*1*–*4*) и люминесценции (*1'*, $\lambda_в$ = 365 нм) полимеров ТПИ-II (*1, 1'*); ТПИ-I (*2*); СПИОД-III, ПИОД-III и ПИОД-IV (*3*); СПИОД-II и ПИОД-II (*4*) в хлороформе. Концентрация полимеров 0.02 (*1*–*4*) и 0.002 мг/мл (*1'*).

циклизован и соответствовал указанной структуре. Понижение температуры реакции до 100°C при синтезе ПЭОД-III привело к получению светло-бежевого циклизованного образца, но при этом большая доля алифатических радикалов (до 50%) отсутствовала в структуре полимера, который растворялся только в N-метилпирролидоне. В связи с тем, что в метансульфоновой кислоте простая эфирная связь подвергалась гидролизу, этот метод циклизации не мог быть использован для исследуемых полимеров, содержащих алкоксигруппы.

В N-метилпирролидоне с добавлением гидрофобного N-циклогексил-2-метилпирролидона циклизацию полигидразида ПЭОД-I вели при 160–170°C с отгоном азеотропа толуол–вода, а после удаления толуола реакционную смесь выдерживали 4 ч при 210°C. Осажденный полимер бежевого цвета по данным ЯМР ^{1}H имел низкую степень циклизации 15–17%.

При кипячении форполимера ПЭОД-I в хлорокиси фосфора уже на ранней стадии циклизации полимер образовывал гелеобразный раствор, а выделенный через 6 ч светлый порошок ПЭОД-I был не растворим даже в амидных растворителях, что указывало на образование в нем сшивок.

Таким образом, циклизация полученных полигидразидов успешно протекает в мягких условиях, а именно, под действием хлористого тионила (3-, 4-кратный избыток в расчете на гидразидные группы) при кипении в хлороформе. В этом случае суспензия полимера через 3 ч переходила в раствор, затем через 4 ч циклизация достигала 50%, а еще через 12 ч (всего 19–20 ч) полиоксадиазол не содержал NH-групп, алифатические заместители количественно присутствовали в структуре полимера. Влияние каталитических количеств ДМФА на циклизацию было незначительным. В указанных условиях получали ПЭОД-I, ПЭОД-II и ПЭОД-III в виде белых порошков.

Все синтезированные ТПИ, ПИОД, СПИОД и ПЭОД растворялись в амидных растворителях и хлороформе. В УФ-спектрах полимеров (рис. 1 и рис. 2) наблюдали максимумы в области 300–365 нм, которые относятся к переходам π-π*, возникающим в результате сопряжения между ароматическими кольцами и атомами азота. Замена *трет*-бутильного радикала в ПЭОД-I на 2-этилгексильную группу в ПЭОД-III приводила к появлению поглощения в виде “плеча” на длинноволновой полосе. В полимере ПЭОД-II, обладающем более протяженным участком сопряжения, возникала вторая полоса поглощения с λ_{max} около 390 нм. Незначительные изменения спектров поглощения при переходе от разбавленных растворов к пленкам полимеров указывали на сопоставимость основного состояния электронных структур и отсутствия какой-либо заметной агрегации в твердом состоянии.

Низкоэнергетический край длинноволновой полосы имел выраженное поглощение в районе 360–410 (ПИОД-I), 370–450 (ПИОД-II) и 360–390 нм (ПЭОД-III), что указывало как на образование донорно-акцепторных комплексов в полимерах, так и на конформационные отличия полимеров, имеющих различные заместители. Близкие значения величин энергии оптической щели полимеров E_g^{opt} (за исключением ПЭОД-II и СПИОД-I) свидетельствовали о сходстве делокализованных сегментов в полимерных пленках.

Исследование спектров люминесценции в растворе в хлороформе показало, что интенсивная фотолюминесценция обнаруживается в видимой области спектра 415–436 нм (длина волны возбуждения $\lambda_в$ = 372 или 315 нм) только в случае

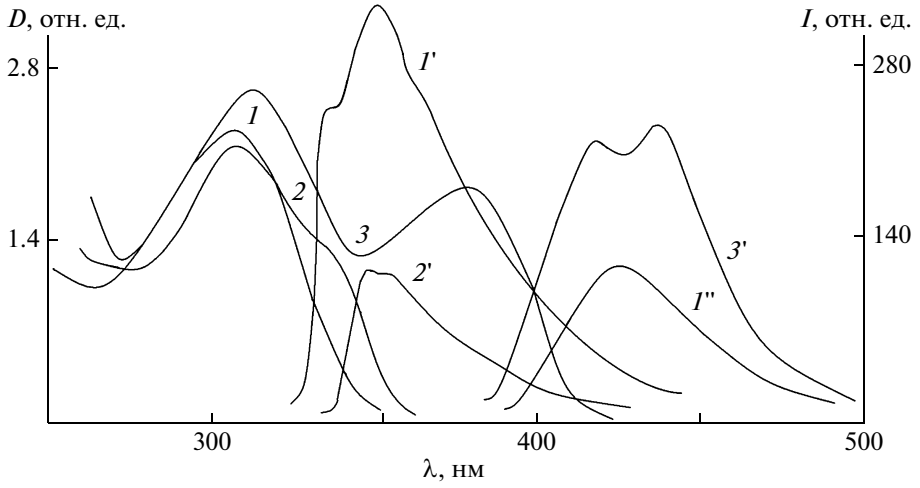


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (*1*–*3*) и люминесценции (*1'*, *1''*, *2'*, *3'*) ПЭОД-I (*1*, *1'*, *1''*), ПЭОД-III (*2*, *2'*) и ПЭОД-II (*3*, *3'*) в растворах в хлороформе. Концентрация полимеров 0.02 (*1*–*3*) и 0.002 мг/мл (*1'*, *1''*, *2'*, *3'*); $\lambda_в = 314$ (*1'*, *2'*) и 368 нм (*1''*, *3'*).

полимера ПЭОД-II (рис. 2, кривая *3'*). Максимумы полос фотолюминесценции ПЭОД-I находятся в районе 425 ($\lambda_в$ = 368 нм) и 358 нм ($\lambda_в$ = = 314 нм), а ПЭОД-III люминесценцирует только в области УФ-спектра ($\lambda_в$ = 304 и 262 нм). Среди трифениламинсодержащих полиимидов ТПИ-I значительно слабее люминесцирует (область 330–500 нм при $\lambda_в$ = 320 нм) по сравнению с ТПИ-II (λ_{max} = 400 и 420 нм при $\lambda_в$ = 262, 338 и 365 нм) (рис. 1, кривая *1'*). В полимерах группы ПИОД люминесценция, характерная для дифенилоксадиазолов, слабо проявляется в области 350 нм, а в СПИОД люминесценция трифенилимидных фрагментов практически отсутствует в области до 500 нм.

В пленке ПЭОД-II наблюдались довольно интенсивные максимумы фотолюминесценции при 440 и 592 нм (пурпурное свечение) при $\lambda_в$ = 319 или 375 нм (рис. 3а). Спектр люминесценции пленки после прогревания в течение 6 ч при 120°C в вакууме не изменялся.

При переходе к менее симметричному ПЭОД-III (рис. 3б), содержащему ауксохромную группу OR, происходило понижение электронной дефицитности полимерных цепей и при возбуждении светом с $\lambda_в$ = 319 нм регистрировалось падение интенсивности люминесценции со сдвигом полосы в коротковолновую область на 22 нм. Замена группы OR на R (ПЭОД-I) приводила к дальнейшему понижению интенсивности и сдвигу максимума люминесценции из видимой в УФ-область ($\lambda_в$ = 362 нм). Появление не регистрируемой в хлороформе второй эмиссионной полосы 592 нм в пленке полимера, содержащего все звенья *пара*-структуры (ПЭОД-II), очевидно связано с образованием эксимера. Эта низкоэнергетическая полоса показывает, что введение боковых групп не исключает межмолекулярных взаимодействий между ароматическими фрагментами полимерных цепей. Следует заметить, что при исследовании пленки СПИОД-I при фиксированном угле наблюдения 37° и при возбуждении светом $\lambda_в$ = 537 нм наблюдали интенсивное излучение при 575 нм (рис. 3в). Отсутствие подобного излучения в других сополимерах (рис. 3г) может быть вызвано влиянием боковых алкильных групп, препятствующих образованию люминесцирующих экситонов, характерных для СПИОД-I и, вероятно, возникающих в результате межцепного взаимодействия оксадиазольных и трифениламиновых фрагментов.

Известно, что светочувствительность ПИ обусловлена их способностью образовывать межцепные комплексы с переносом заряда [21]. Изучение светочувствительных свойств синтезированных ПИ (таблица и рис. 4) свидетельствовало о большей перспективности полимера ТПИ-II (энергетическая светочувствительность $S_{0.1} = 5 \times$ $\times 10^4$ см^2/Дж), по сравнению с ТПИ-I ($S_{0.1} = 2 \times$ $\times 10^4$ см^2/Дж) (рис. 4, кривые *6* и *5* соответственно). В то же время оценка дрейфовой подвижности носителей заряда путем измерения времени их пролета через слой ПИ толщиной около 1 мкм показала, что при напряженности электрического поля $F = 3 \times 10^5$ В/см в пленках ТПИ-I дрейфовая подвижность дырок почти на два порядка выше, чем в слоях ТПИ-II, и составляет около $\mu_h =$ $= 1.5 \times 10^{-4}$ см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$, а подвижность электронов $\mu_e = 10^{-6}$ см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ (рис. 5, кривые *1*, *1'* и *2*). При этом ТПИ-II практически блокирует электронный транспорт в полимерной матрице. По всей видимости высокоакцепторные группы CF_3 увеличивают сродство к электрону элементарного

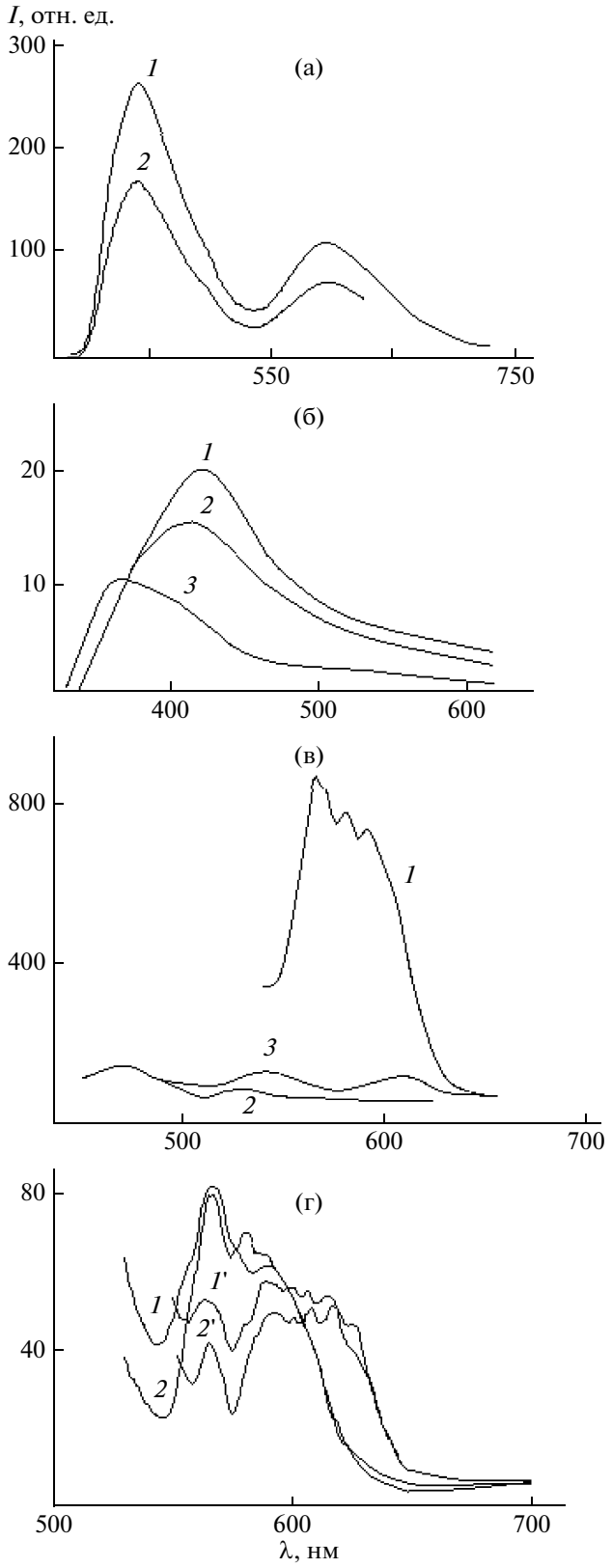


Рис. 3. Спектры люминесценции в полимерных слоях ПЭОД-II (а); ПЭОД-III (*1*, *2*) и ПЭОД-I (*3*) (б); СПИОД-I (в); ТПИ-II (*1*, *1'*) и СПИОД-III (*2*, *2'*) (г) при разных $\lambda_в$. а: $\lambda_в$ = 375 (*1*) и 319 нм (*2*); б: $\lambda_в$ = 353 (*1*) и 319 нм (*2*, *3*); в: $\lambda_в$ = 537 (*1*), 420 (*2*) и 365 нм (*3*); г: $\lambda_в$ = 515 (*1*, *2*) и 537 нм (*1'*, *2'*).

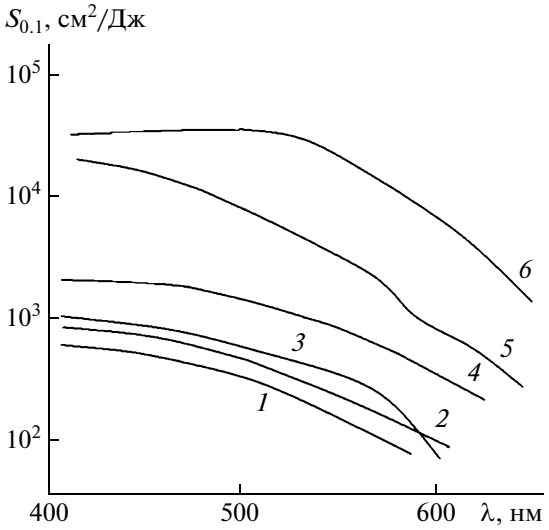


Рис. 4. Спектры энергетической светочувствительности $S_{0.1}$ полимеров ПИОД-III (*1*), ПЭОД-II (*2*), ПИОД-II (*3*), СПИОД-II и СПИОД-III (*4*), ТПИ-I (*5*) и ТПИ-II (*6*).

звена ПИ, что приводит к возрастанию фотогенерации носителей заряда и, соответственно, величины $S_{0.1}$ для ТПИ-II по сравнению с ТПИ-I, но в то же время они служат ловушками для инжектируемых зарядов, в результате чего транспортные свойства ТПИ-II ухудшаются. Введение же звеньев *пара*-дифенилоксадиазола в СПИОД-I привело не только к появлению биполярной электронно-дырочной проводимости в сополиимиде (рис. 5, кривые *3*, *3'*), но и к повышению дырочной проводимости более чем на порядок, по сравнению с ТПИ-II, что, очевидно, вызвано понижением концентрации электронных ловушек CF_3 и морфологическими изменениями сополимерной структуры. СПИОД-I был растворим в хлороформе при содержании 30 мол. % дифенилоксадиазольных фрагментов, а с повышением концентрации оксадиазола до 50 мол. % растворялся лишь в N-метилпирролидоне.

Низкомолекулярные добавки трехъядерных арилоксадиазолов с 3,5-присоединением в центральном ядре, например 1,3-*бис*-{2-[5-(4-*трет*-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол]}-бензола, нашли успешное применение в светодиодных устройствах в качестве электронно-транспортных центров при инжекции зарядов в полимерный слой [12, 24]. В связи с этим мы ввели данный фрагмент в полиимидную цепь с новым расположением алкильных заместителей, вызывающих аморфизацию полимера, что привело к улучшению его растворимости. Но наличие алкильных заместителей также в некоторой степени может понизить степень делокализации π-электронов вдоль полимерной цепи из-за нарушения копланарности

Оптические свойства и интегральная светочувствительность $S'_{0.1}$ полимеров

Полимер	λ_{max}, нм	$\lambda_{кр}$, нм	E_g^{opt}, эВ	λ_L ($\lambda_{возб}$), нм	$S'_{0.1} \times 10^4$, (л с)$^{-1}$
ТПИ-I	320	410	3.02	365, 400, 430 (320)	450
ТПИ-II	335	445	2.78	380 (262), 405 (338), 410, 425 (365)	650
ПИОД-I	292	397	3.12	–	2
ПИОД-II	293	385	3.22	355 (302)	1
ПИОД-III	296	380	3.26	356 (303)	1
ПИОД-IV	299	407	3.05	360 (258)	2
СПИОД-I	305	427	2.90	432, 600 (320)	–
СПИОД-II	293	380	3.26	358 (262), 370 (304)	3
СПИОД-III	305	383	3.23	358 (262), 370 (304)	3
ПЭОД-I	305	383	3.24	358 (303), 425 (368)	–
ПЭОД-II	319	425	2.91	415 (303), 436 (368)	2
ПЭОД-III	307	386	3.21	362 (262), 440 (365)	–

Примечание: Спектры поглощения λ_{max} и люминесценции λ_L сняты в $CHCl_3$ при концентрации 0.02 и 0.002 мг/мл соответственно; $\lambda_{кр}$ – абсорбция края длинноволнового поглощения полимерного покрытия толщиной 1–2 мкм; E_g^{opt} – величина энергии оптической щели рассчитана из уравнения $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{кр}$.

арилоксадиазольных фрагментов и таким образом может повлиять на проводимость полимера.

В работах [24, 25] было показано, что в результате введения атомов кислорода в полиоксадиазолы из-за разрыва сопряжения полимерной цепи электронная проводимость ПЭОД близка по значению к низкомолекулярным аналогам, но является достаточной для успешного использования этих эластичных полимеров для инжекции электронов в полимерные слои.

Синтезированные полимеры класса ПЭОД могут быть самостоятельно использованы как электронотранспортные слои, что и будет исследовано в дальнейшем.

Полученные полимеры ПИОД обладали практически одинаковой светочувствительностью: интегральной на уровне 10^{-4} (л с)$^{-1}$ (таблица) и спектральной (энергетической) E в области 400–570 нм на уровне 10^3 см^2/Дж (рис. 4, кривые *1*–*3*). Введение же в сополимер 30–50% звеньев трифениламина приводило к трехкратному увеличению светочувствительности, что, однако, значительно ниже значений $S_{0.1}$ ТПИ-I и ТПИ-II (рис. 4, кривая *4*), не содержащих звеньев оксадиазола, и при этом наблюдалось смещение края поглощения на 0.2–0.5 эВ в длинноволновую область спектра.

Высота барьеров инжекции носителей заряда из электродов в полимер зависит от положения их высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбиталей. Энергии этих граничных орбиталей определяются величинами редокс-потенциалов: потенциал анодного окисления $E_{1/2}^{ox}$ соответствует удалению электрона с высшей занятой молекулярной орбитали, а потенциал катодного восстановления $E_{1/2}^{red}$ характеризует заполнение низшей свободной молекулярной орбитали, которые были оценены методом циклической вольтамперометрии в растворе N-метилпирролидона. В полимерах группы ПИОД $E_{1/2}^{ox}$ изменялись в интервале 0.50–0.65 В, $E_{1/2}^{red}$ составлял 1.26–

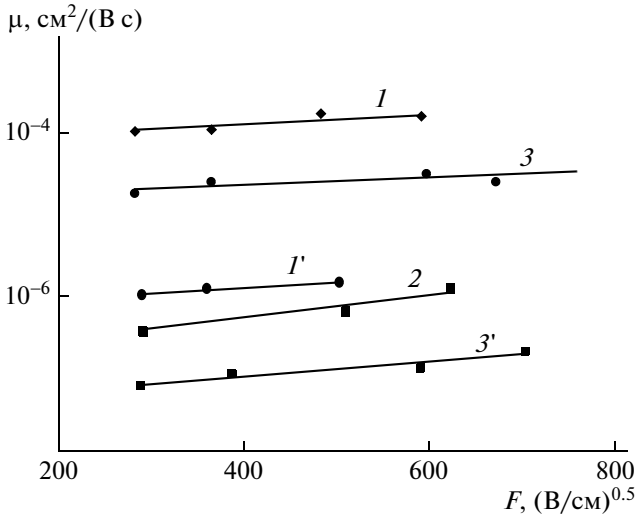


Рис. 5. Зависимость дрейфовой подвижности μ дырок (*1*, *2*, *3*) и электронов (*1'*, *3'*) от величины электрического поля F в полимерном слое ТПИ-I (*1*, *1'*), ТПИ-II (*2*) и СПИОД-I (*3*, *3'*).

1.30 В. Для сополимеров СПИОД и ПЭОД процесс окисления не был обнаружен, $E_{1/2}^{red} = 1.3–1.33$ (СПИОД) и 1.43 В (ПЭОД-III). Пленочные слои ПИОД характеризовались только электронной проводимостью. Введение звеньев трифениламина в сополимер СПИОД-III привело к возникновению наряду с электронной и дырочной проводимости. При этом потенциал восстановления соответствовал $E_{1/2}^{red} = 1.30$ В, а величина потенциала окисления $E_{1/2}^{ox} = 1.18$ В, что характерно для трифениламинового фрагмента [17, 18]. Значения величин окислительно-восстановительных потенциалов указывают, что в исследуемых полимерах возможна прыжковая проводимость инжектируемых в полимерный слой носителей заряда по электроноакцепторным (для электронов) и электронодонорным (для дырок) фрагментам полимерной цепи.

Синтезированные ПИ, несмотря на содержание алкильных групп, имели высокую термическую стабильность, характеризуемую температурой 480–500°C и потерей массы 5%. Полимеры группы ПЭОД при наличии одинаковых алифатических заместителей в бензольных кольцах имели термическую стабильность на 30–70°C ниже указанных термических характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что сополиимиды на основе трифениламин- и оксадиазолсодержащих диаминов обладают биполярной проводимостью. Транспортные свойства синтезированных полимеров обусловлены их способностью образовывать комплексы с переносом заряда. При этом в сополимерах возможно образование и неблагоприятных для дырочной проводимости межцепных комплексов между акцепторными оксадиазольными и донорными трифениламиновыми фрагментами, которые могут служить ловушками для зарядов и понижать дрейфовую подвижность зарядов. Вероятно, для достижения сбалансированных электронных и дырочных свойств в сополимере следует уменьшить содержание электронодефицитных арилоксадиазольных фрагментов до 20–30 мол. % и даже ниже, так как при бóльшем содержании электроноакцепторных центров полимеры приобретают дырочно-блокирующие свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiang J., Jiang Ch., Yang W., Zhen H., Huang F., Cao Y.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 10. P. 4072.
2. *Kim Y., Keum J., Lee J.-G., Lim H., Ha C.-S.* // Adv. Mater. Opt. Electron. 2000. V. 10. № 6. P. 273.
3. *Kruger H., Wedel A., Janietz S.* // Synth. Met. 2002. V. 127. № 1–3. P. 267.
4. *Hou S., Chan W.K.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 3. P. 850.
5. *Hwang S.-W., Chen Y.* // Polymer. 2000. V. 41. № 17. P. 6581.
6. *Shu C.-F., Dodda R., Wu F.-I., Liu M.S., Jen A.K.-Y.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 18. P. 6698.
7. *Mochizuki H., Hasui T., Kawamoto M., Ikeda T., Adachi C., Taniguchi Y., Shirota Y.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 10. P. 3457.
8. *Zhan X., Liu J., Wu X., Wang S., Zhu D.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 7. P. 2529.
9. *Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Брусенцова М.А., Сосновый И.А., Васнев В.А., Перегудов А.С., Ванников А.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 1943.
10. *Jun B.-J., Lee J.-I., Chu H.Y., Do L.-M., Shim H.-K.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2282.
11. *Chuang C.-Y., Shih P.-I., Chien C.-H., Wu F.-I., Shu C.-F.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 10. P. 247.
12. *Kulkarni A.P., Zhu Y., Jenekhe S.A.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 1553.
13. *Kobayashi N., Koguchi R., Kijima M.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 26. P. 9102.
14. *Alam M.M., Tonzola C.J., Jenekhe S.A.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 17. P. 6577.
15. *Liou G.-S., Hsiao S.-H., Chen W.-C., Yen H.-J.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 18. P. 6036.
16. *Liou G.-S., Hsiao S.-H., Huang N.-K., Yang Y.-L.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 16. P. 5337.
17. *Cheng S.-H., Hsiao S.-H., Su T.-H., Liou G.-S.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 307.
18. *Liaw D.-J., Hsu P.-N., Chen W.-H., Lin S.-L.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 12. P. 4669.
19. *Ванников А.В.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 41.
20. *Zheng H.B., Lu W., Wang Z.Y.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3745.
21. *Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Якиманский А.В., Александрова Е.Л., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1524.
22. *Tameev A.R., Kozlov A.A., Vannikov A.V.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 294. № 6. P. 605.
23. *Percec V., Grigoras M., Clough R.S., Fanjul J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 2. P. 331.
24. *Cea P., Hua Y., Pearson C., Wang C., Bryce M.R., Royo F.M., Petty M.C.* // Thin Solid Films. 2002. V. 408. № 1–2. P. 275.
25. *Greczmiel M., Strohriegl P., Meier M., Bruetting W.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 20. P. 6042.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 1, с. 121–125

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

УДК 541.64:534.1

ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОБРАЗЦОВ[1]

© 2011 г. И. Ю. Конотоп, И. Р. Насимова, Н. Г. Рамбиди, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Физический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 24.11.2009 г.
Принята в печать 13.05.2010 г.

Изучены процессы возникновения химико-механических колебаний в полимерных гелях при протекании в них реакции Белоусова–Жаботинского. Исследовано влияние размера композиционных гелей полиакриламида и силикагеля, а также гелей сополимера акриламида и акрилата натрия на режим протекания реакции и период осцилляций. Установлено, что существует предельный диаметр геля, ниже которого химические колебания степени окисления катализатора не приводят к возникновению химических волн: окислительно-восстановительные превращения происходят однородно по всему объему образца. Определено пороговое значение размера геля, ниже которого механические колебания полимерной сетки не наблюдаются. На основе сопоставления разницы фаз между механическими и химическими колебаниями для образцов различных размеров и данных о степени набухания геля в равновесных состояниях, в которых катализатор находится либо в окисленной, либо в восстановленной форме, сделан вывод о механизме объемных осцилляций полимерной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Колебательные химические реакции являются одним из проявлений пространственно-временной самоорганизации неравновесных систем. Они широко используются в качестве моделей многих биологических процессов: гликолитических колебаний [1, 2], мерцательной аритмии [3, 4], самоорганизации амеб [5], формирования структур раскраски шкур животных [6]. В ходе колебательных химических реакций скорость реакции, концентрации промежуточных соединений или катализатора осциллируют во времени. Если компоненты реакции распределены в объеме, то динамика таких химических осцилляторов во многом определяется процессами диффузии.

Одной из наиболее изученных колебательных реакций является реакция Белоусова–Жаботинского, которая представляет собой окисление органического субстрата неорганическим окислителем, катализируемое ионами переходного металла. В ходе реакции периодически изменяется электронное состояние катализатора. Колебания концентраций окисленной и восстановленной форм катализатора сопровождаются колебаниями окраски раствора, при этом в тонком слое неперемешиваемого раствора наблюдается распространение в среде концентрационных волн. Проведение реакции в композитных системах с иммобилизованным катализатором, например, в тонких пленках силикагеля [7, 8], ионообменных смолах [9, 10] или полимерных матрицах [11], приводит к стабилизации процесса распространения волн и получению большего числа видов различных пространственно-временных структур [12].

Большой интерес вызывает создание периодических механических напряжений в полимерных матрицах при протекании в них реакции типа Белоусова–Жаботинского. Например, в работах [13, 14] было показано, что введение компонентов такой реакции в полимерный гель на основе N-изопропилакриламида или поливинилпирролидона, в котором звенья рутениевого катализатора ковалентно связаны с полимерной цепью, может вызвать периодические объемные колебания сетки в результате распространения химических волн.

Возможность иммобилизации ферроинового катализатора реакции Белоусова–Жаботинского в гель в результате абсорбции за счет электростатических взаимодействий была продемонстрирована нами в работе [15] для композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля, а также для гелей сополимеров акриламида и акрилата натрия. Установлено, что

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-01119а) и гранта Президента РФ (грант МК-1289.2009.3).

E-mail: ikonotop@polly.phys.msu.ru (Конотоп Ирина Юрьевна).

при помещении таких систем с иммобилизованным катализатором в раствор, содержащий все компоненты реакции, последняя протекает в объеме геля. Показана возможность химико-механических колебаний размера образца геля в полученных комплексах и сделано предположение о природе их возникновения.

Учитывая диффузионный характер набухания и сжатия полимерных сеток и связь коэффициента диффузии реагентов с параметрами реакционной среды, можно предположить, что режим химико-механических колебаний будет зависеть от соотношения длины химической волны и линейных размеров образца. Для более подробного изучения процесса распространения химических волн в полимерных матрицах и более точного установления механизма возникновения механических колебаний в настоящей работе проведено исследование влияния размеров образцов на режим протекания реакции и период химико-механических колебаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор ферроина получали добавлением небольшого избытка (0.150 г) *о*-фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot 7H_2O$) в раствор $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Композиционные полимерные гели на основе полиакриламида и силикагеля синтезировали свободнорадикальной полимеризацией акриламида (10 мас. %) в водной среде в присутствии Na_2SiO_3 (1 мас. %) и сшивающего агента N,N'-метилен-*бис*-акриламида (0.5 мол. %). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония (0.4 мас. %) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин.

Гели сополимера акриламида и акриловой кислоты были получены сополимеризацией акриламида (10 мас. %) с акрилатом натрия (10 мол. % по отношению к акриламиду) в присутствии N,N'-метилен-*бис*-акриламида (0.5 мол. %), персульфата аммония (0.4 мас. %) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина.

Полимеризацию проводили в тонких капиллярах (диаметром 0.6, 0.7, 0.85, 0.95, 1.1, 1.4, 1.8, 2, 3, 4 мм) в течение суток при комнатной температуре. Полученные гели промывали в дистиллированной воде.

Для иммобилизации катализатора цилиндрические образцы гелей выдерживали в 0.00025 М растворе ферроина ($[Fe(o\text{-phen})_3]SO_4$) до достижения равновесия. Конечное содержание ферроина в геле составляло 0.00012 моль/л.

Реакция Белоусова–Жаботинского

Концентрации компонентов реакции были следующими: $NaBrO_3$ 0.08 моль/л, H_2SO_4 0.6 моль/л, малоновая кислота $CH_2(COOH)_2$ 0.06 моль/л.

Методика проведения эксперимента

Полученные гели различного диаметра разрезали на диски толщиной ~1 мм. Для проведения реакции Белоусова–Жаботинского гели с иммобилизованным катализатором помещали в чашку Петри и заливали тонким слоем раствора компонентов реакции. Соотношение объема внешнего раствора к объему геля $V_{sol} : V_{gel} \sim 120$.

Химико-механические колебания в пленках наблюдали с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10 с видеокамерой.

Для описания окислительно-восстановительных колебаний катализатора, возникающих в геле в результате протекания реакции Белоусова–Жаботинского, использовали среднее значение интенсивности прошедшего света в нескольких точках образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в нашей работе [15] была показана возможность возникновения механических колебаний полимерной сетки в композитных полимерных гелях, содержащих катализатор реакции Белоусова–Жаботинского, иммобилизованный за счет электростатических взаимодействий.

Было показано, что при помещении композитного геля с иммобилизованным ферроином в раствор реагентов реакции в объеме образца появляются периодические окислительно-восстановительные колебания катализатора (ферроин $Fe(o\text{-phen})_3^{2+}$ переходит в ферриин $Fe(o\text{-phen})_3^{3+}$ и обратно), сопровождающиеся изменением объема геля. При сопоставлении временных зависимостей изменения интенсивности окраски геля, возникающего в результате периодических окислительно-восстановительных колебаний катализатора, и изменения длины образца было замечено, что разность фаз между механическими и химическими колебаниями равна π, т.е. окисление катализатора сопровождается сжатием геля, в то время как восстановление – набуханием.

На основе полученных данных было сделано предположение о природе механизма, вызывающего механические колебания геля. Его суть состоит в следующем: при переходе $Fe(o\text{-phen})_3^{2+}$ к $Fe(o\text{-phen})_3^{3+}$ в результате перезарядки катализатор образует дополнительные комплексы с отрицательно заряженными компонентами геля, что приводит к появлению дополнительных физических сшивок, обусловливающих уменьшение объема геля. Однако, как было продемонстрировано в работе [13] на основе теоретической моде-

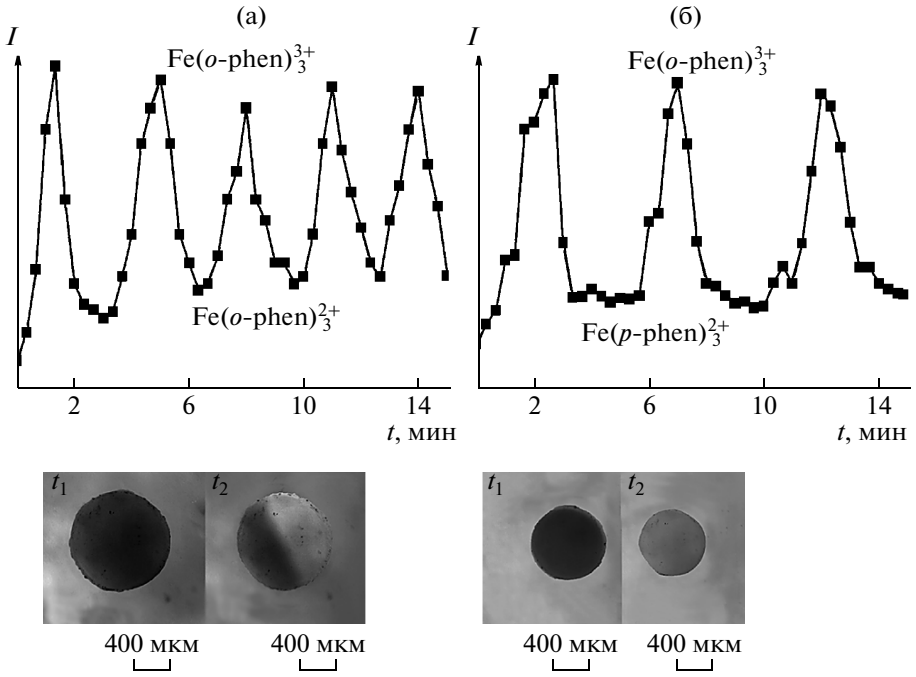


Рис. 1. Изменение интенсивности прошедшего света, возникающее в результате периодических окислительно-восстановительных превращений катализатора для геля сополимера акриламида и акрилата натрия с диаметром 1.1 (а) и 0.85 мм (б). Фотографии образцов соответствуют моментам времени $t_1 = 3$ мин, $t_2 = 4.3$ мин (а) и $t_1 = 4$ мин, $t_2 = 7.3$ мин (б).

ли распространения механических колебаний, разность фаз между химическими и механическими колебаниями в системе может зависеть от соотношения длины распространяющихся химических волн и размера геля. Если начальная длина геля лишь ненамного меньше целого числа длины химических волн, то разность фаз между химическими и механическими колебаниями стремится к π. Если же начальная длина геля немного больше целого числа длины волн, то разность фаз равна нулю. Возникающая разность фаз между механическими и химическими колебаниями может также объясняться конечной скоростью набухания геля.

В этой связи было проведено подробное исследование режимов протекания реакции Белоусова–Жаботинского и процессов химико-механических колебаний в образцах композитных гелей различного размера.

Было установлено, что в зависимости от диаметра образца реализуются два режима пространственно-временного поведения реакции Белоусова–Жаботинского (рис. 1). Для исследуемых систем при прохождении в них колебательной реакции наблюдается распространение плоской химической волны, если диаметр геля выше некоторого порогового значения (для композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля 1.0 мм, для геля на основе акриламида и акрилата натрия 1.1 мм). Окраска образцов, диаметр которых ниже указанного порогового значения, изменяется однородно.

Изучение зависимости частоты возникающих окислительно-восстановительных колебательных превращений катализатора от размера геля

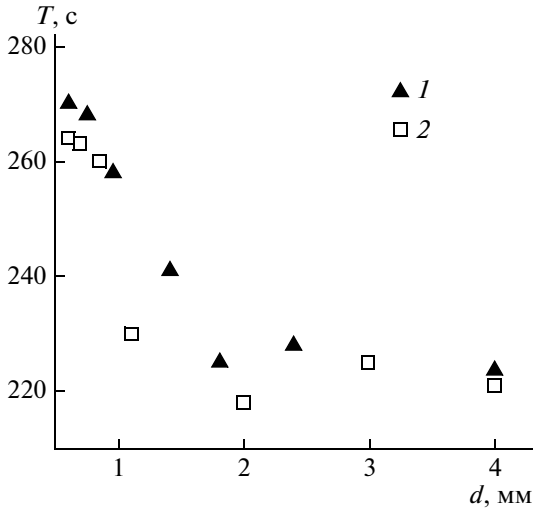


Рис. 2. Период окислительно-восстановительных колебательных превращений катализатора, возникающих при проведении реакции Белоусова–Жаботинского в гелях на основе полиакриламида и силикагеля (*1*) и сополимеров акриламида и акрилата натрия (*2*) в зависимости от диаметра геля.

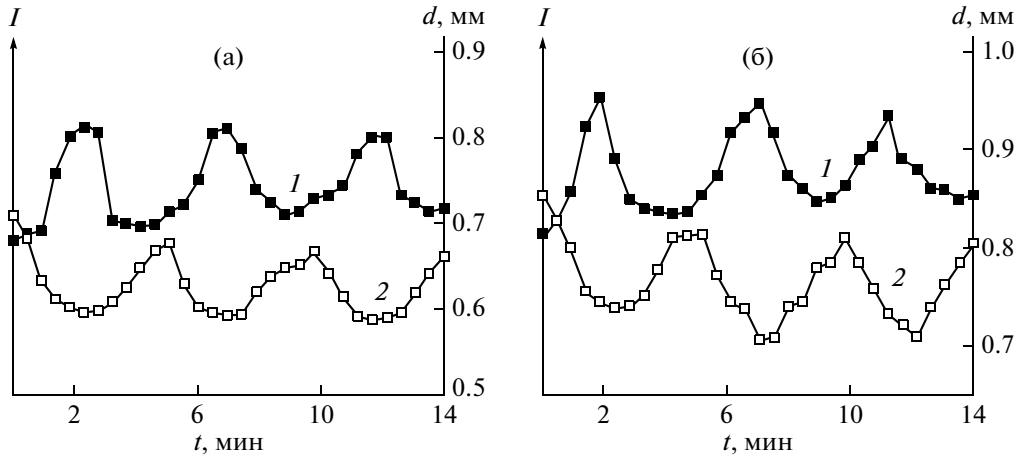


Рис. 3. Изменение во времени интенсивности прошедшего света, возникающее в результате периодических окислительно-восстановительных превращений катализатора (*1*), и изменение диаметра образца (*2*) для гелей сополимеров акриламида и акрилата натрия с диаметром 0.7 (а) и 0.85 мм (б).

показало, что уменьшение диаметра приводит к возрастанию периода осцилляций (рис. 2). Полученная закономерность связана с тем, что при уменьшении объема образца, содержащего локализованный внутри него катализатор, продукты промежуточных стадий реакции (например, активатор $HBrO_2$) диффундируют из геля в неактивную часть среды. При этом, согласно механизму Филда–Короша–Нойеса [16], уменьшение концентрации активатора в системе приводит к уменьшению скоростей промежуточных стадий реакции Белоусова–Жаботинского, вследствие чего возрастает период химических колебаний. Следует отметить, что для достаточно больших образцов период перестает зависеть от размера. Это также связано с тем, что скорость диффузии активатора реакции во внешний раствор, пропорциональная отношению площади поверхности геля к его объему [10], при увеличении размера геля уменьшается.

Таким образом, можно заключить, что существует предельный размер геля, ниже которого становится существенной роль диффузии реагентов из геля во внешнюю среду, в результате чего увеличивается период колебаний, и химические осцилляции не способствуют возникновению бегущей волны.

Что касается механических колебаний, то было установлено, что для образцов, диаметр которых меньше некоторого порогового значения (для композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля 0.95 мм, для гелей сополимеров акриламида и акрилата натрия 0.7 мм), при протекании в них реакции Белоусова–Жаботинского механические колебания полимерной сетки не наблюдаются. После сжатия геля, индуцированного окислением катализатора, переход катализатора в восстановленное состояние не приводит к повторному набуханию геля. Этот факт представляется весьма интересным и требует дополнительного изучения.

Во всех случаях, когда осцилляции концентрации катализатора вызывают изменение объема геля, механические и химические колебания происходят в противофазе. На рис. 3 для примера показано изменение интенсивности окраски геля в результате проходящей в нем окислительно-восстановительной реакции и изменение диаметра образца для сополимеров акриламида и акрилата натрия диаметром 0.7 (рис. 3а) и 0.85 мм (рис. 3б). Таким образом, величина разности фаз не зависит от размера геля, и окисление катализатора приводит к сжатию геля, что свидетельствует в пользу сделанного нами ранее предположения о механизме химико-механических объемных осцилляций полимерной сетки.

Для окончательного вывода о природе наблюдаемых осцилляций объема геля и исключения влияния процесса распространения химической волны была определена степень набухания полимерной сетки в равновесных состояниях, в которых катализатор находится либо в окисленной, либо в восстановленной форме при одинаковой кислотности среды. С этой целью образцы гелей с иммобилизованным ферроином (диаметр образца 1.2 мм) помещали в 0.3 М раствор серной кислоты. Для перевода ферроина в окисленную форму в систему добавляли раствор $Ce(SO_4)_2$.

На рис. 4 представлены фотографии геля на основе сополимера акриламида и акрилата натрия с различной степенью окисления катализатора. Рисунок 4а соответствует равновесному состоянию геля, в котором катализатор присутствует в форме $Fe(o\text{-phen})_3^{2+}$. При выдерживании образца в растворе Ce(IV) катализатор переходит

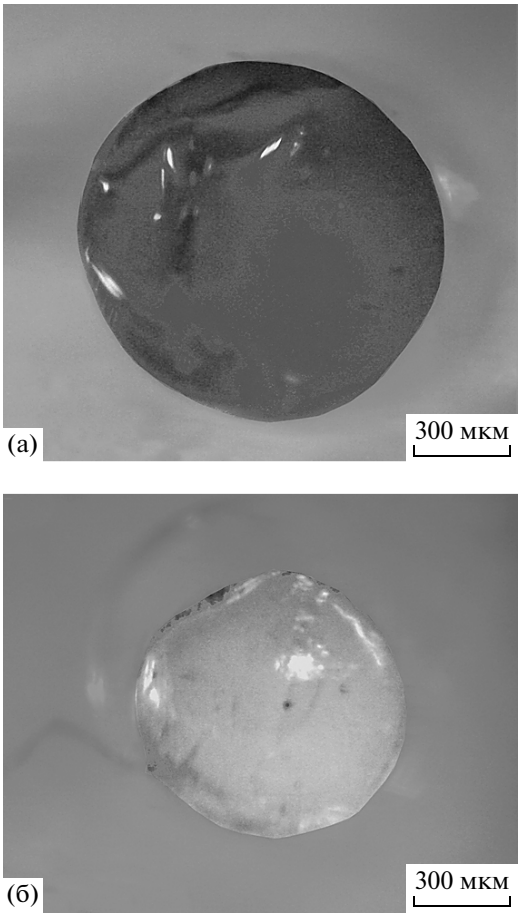


Рис. 4. Гель на основе сополимера акриламида и акрилата натрия при восстановленном (а) и окисленном (б) состоянии катализатора.

в окисленное состояние. На рис. 4б видно, что окисление катализатора приводит к сжатию образца геля на 25%.

Уменьшение степени набухания образца при переходе от $Fe(o\text{-phen})_3^{2+}$ к $Fe(o\text{-phen})_3^{3+}$ подтверждает сделанное ранее предположение о том, что наблюдаемое периодическое сжатие геля обусловлено образованием дополнительных физических сшивок между заряженными группами сетки при увеличении степени окисления катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для композиционных гелей полиакриламида и силикагеля, а также гелей на основе сополимера акриламида и акрилата натрия изучено влияние размера геля с иммобилизованным ферроином, образующим комплекс с полимерной сеткой, на режим протекания реакции Белоусова–Жаботинского. Показано, что существует предельный размер геля, ниже которого вследствие возрастания роли диффузионных процессов химическая волна не формируется (окислительно-восстановительные колебательные превращения катализатора происходят однородно по всему объему). Установлено, что период химических колебаний увеличивается при уменьшении размера геля.

Обнаружено, что окислительно-восстановительные колебательные превращения катализатора приводят к механическим колебаниям полимерной сетки, если диаметр образца превышает некоторое пороговое значение.

Сравнением степеней набухания полимерной сетки в равновесных состояниях, в которых катализатор находится либо в окисленной, либо в восстановленной форме при одинаковой кислотности среды, подтвержден предложенный ранее механизм возникновения химико-механических колебаний, согласно которому колебания являются результатом обратимого образования дополнительных физических сшивок с отрицательно заряженными компонентами геля при переходе катализатора от $Fe(o\text{-phen})_3^{2+}$ к $Fe(o\text{-phen})_3^{3+}$ и обратно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duysens L.S., Amesz M.J.* // Biochem. Biophys. Acta. 1957. V. 24. P. 19.
2. *Chance B., Hess B., Betz A.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1964. V. 16. № 2. P. 182.
3. *Winfree A.T., Strogatz S.H.* // Nature. 1984. V. 311. № 5987. P. 611.
4. *Gray R.A., Jalife J., Panfilov A.V., Baxter W.T., Cabo C., Davidenko J.M., Pertsov A.M., Winfree A.T.* // Science. 1995. V. 279. P. 1222.
5. *Goldbeler A., Segel L.A.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 1977. V. 74. № 4. P. 1543.
6. *Murray J.D.* // J. Theoret. Biol. 1981. V. 88. P. 161.
7. *Epstein I.R., Lengyel I., Kadar S., Kagan M., Yokoyama M.* // Physica A. 1992. V. 188. P. 26.
8. *Aliev R.R., Agladze K.I.* // Physica D. 1991. V. 50. № 1. P. 65.
9. *Maselko J., Showalter K.* // Nature. 1989. V. 339. № 6226. P. 609.
10. *Yoshikawa K., Aihara R., Agladze K.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 39. P. 7649.
11. *Munuzuri A.P., Innocenti C., Flesselles J.M., Gilli J.M., Agladze K.I., Krinsky V.I.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 2. P. 667.
12. *Maselko J., Reckley J.S., Showalter K.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 7. P. 2774.
13. *Yoshida R., Kokufuta E., Yamaguchi T.* // Chaos. 1999. V. 9. № 2. P. 260.
14. *Nakamaru S., Maeda S., Hara Y., Hashimoto S.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 4609.
15. *Конотоп И.Ю., Насимова И.Р., Рамбиди Н.Г., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 10. С. 1817.
16. *Bornmann L., Busse H.G., Hess B.* // Z. Naturforsch. C. 1973. V. 28. P. 514.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 1, с. 126–129

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:537.3

CONDUCTIVE COMPOSITE OF POLYANILINE AND TUNGSTEN CARBIDE[1]

© 2011 г. Hui Huang, Zhongcheng Guo

Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P.R. China

e-mail: zhongcheng.guo@163.com

Received October 18, 2009
Revised Manuscript Received December 16, 2009

Abstract—Conductive polyaniline/tungsten carbide (PANI/TC) composite was synthesized via polymerization of the aniline monomer by $(NH_4)_2S_2O_8/H_2SO_4$ oxidant system in the presence of an aqueous suspension of TC. The structure, thermal stability and conductivity of PANI/TC composite were studied and the results were also compared with the pure PANI. The results showed that there was a strong interaction between the TC particles and PANI molecular chains. The crystalline structure of TC remained undisturbed upon with interaction with PANI chains. The thermal stability of PANI/TC composite was better than that of pure PANI. The direct current conductivity values of PANI/TC composite decreased slowly as the temperature increased from 25 to 165°C and PANI/TC composite exhibited significantly higher conductivity than the pure PANI.

INTRODUCTION

In recent years, the interest in the development of inorganic/organic composite has grown rapidly due to a wide range of the potential use of these materials [1–4]. Among these materials, one important class is that in which the organic part includes conducting polymers, such as polyaniline [5, 6]. Polyaniline (PANI) has been intensively studied recently due to its high conductivity, ease of preparation, good environment stability, and a large variety of applications especially in light-emitting and electronic devices and chemical sensors [7–9]. Besides, the transition-metal carbides, such as tungsten, have attracted much attention over the past few decades due to the potential for their applications, as gas sensors, photochemical devices, catalysts or catalyst supports [10]. Their catalytic properties have been found to be similar to those of precious metals such as platinum [11]. Tungsten carbide (TC) has been reported to possess a high catalytic activity towards the electro-oxidation of a series of organic molecules such as formaldehyde, formic acid, acetylene and ethylene [12]. Therefore, the synthesis of PANI/TC composite becomes a novel challenge. Moreover, the synthesis of PANI/TC composite has not been reported before. Herein, we look forward to synthesis PANI/TC composite by situ polymerization. The purpose of this paper is to give a preliminary account of our research on the use of PANI /TC composite as suitable anodic materials for hydrometallurgy.

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

EXPERIMENTAL

Materials

Aniline (Shanghai Chemical Works, China) was distilled under reduced pressure and stored in dark before use. TC (1.5 μm, Shandong, China) was used as such. All other reagents were of AR grade and used as received.

Synthesis of PANI/TC composite

A situ polymerization method for the synthesis of PANI/TC composite was carried out as follows: 4.7 ml aniline was injected into 50 ml of deionized water containing 0.9 g of TC particles under ultrasonic dispersion. After 1 h, 7.2 g $(NH_4)_2S_2O_8$ (dissolved in 25 ml of deionized water) was added to this solution with constant stirring. After 5 min, 60 ml of 1.25 M H_2SO_4 was added to the above solution with constant stirring. Polymerization was allowed to proceed for 6 h at 15°C. A solid product was obtained after filtration and washed with 1.25 M H_2SO_4 and deionized water to remove residual aniline and ammonium sulfate. Finally, it was dried at 60°C for 24 h under vacuum. For the synthesis of the pure PANI, the same procedure was repeated.

Characterization

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra was obtained using a prospect-IR (MIDAC) for which samples were palletized with KBr powder. X-ray diffraction (XRD) pattern was taken with a Shimadzu XD-3A at a 10°C/min scanning speed from 5 to 100°C.

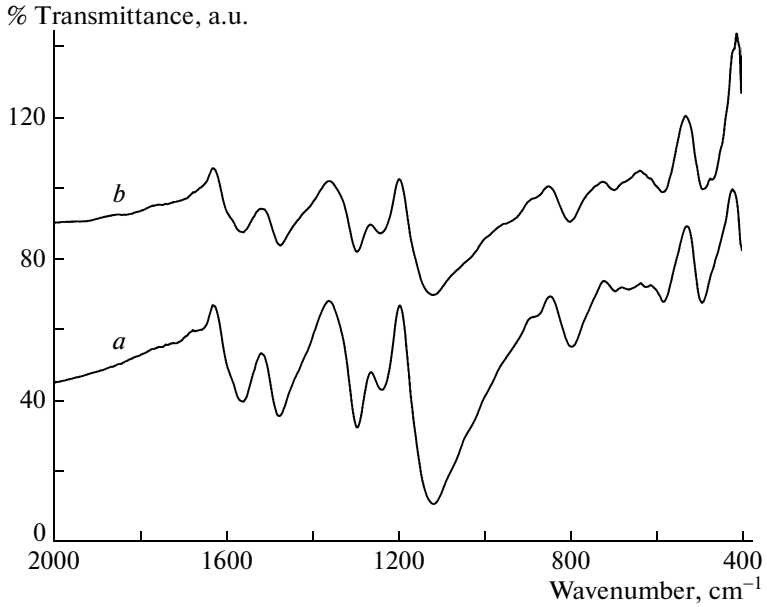


Fig. 1. FTIR spectra of the (*a*) pure PANI and (*b*) PANI/TC composite.

Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed with a Shimadzu DT 40 up to 1000°C at a heating rate of 20°C/min in N_2. The direct current (DC) conductivity was measured using a four-probe technique from 25 to 165°C.

RESULTS AND DISCUSSION

The FTIR spectra for the pure PANI and PANI/TC composite are depicted in Fig. 1. The characteristic absorption peaks of the pure PANI at 1561, 1472, 1292, 1239, 1122 and 798 cm^{-1} correspond to C=C stretching mode of quinoid rings, the C=C stretching mode of the benzoid rings, the stretching mode of C–N, the plane bending vibration of C–H (modes of N=Q=N, Q=N$^+$H–B and B–N$^+$H–B) where Q and B represent the quinoid and benzoid rings and C–H bonding mode of aromatic rings [13]. The PANI/TC composite also shows the same characteristic peaks. However, the corresponding peaks of the pure PANI at 1561 cm^{-1} shifted to 1568 cm^{-1}, 1472 cm^{-1} shifted to 1475 cm^{-1}, 1292 cm^{-1} shifted to 1302 cm^{-1}, 1239 cm^{-1} shifted to 1242 cm^{-1}, 1122 cm^{-1} shifted to 1130 cm^{-1} and 798 cm^{-1} shifted to 804 cm^{-1} in PANI/TC composite. This shift may be ascribed to the formation of hydrogen bonding between TC and the N–H group of PANI on the surface of the TC particles. Such kind of interaction between PANI and ZnO particles is also observed by Paul et al. [13]. In addition, there are no characteristic peaks of TC particles in the FTIR spectra of composite, indicating that wrapping the TC particles with PANI in the composite. This result is consistent with the literature reported in [14].

The XRD patterns of the TC powder, PANI/TC composite and pure PANI are presented in Fig. 2. As shown in Fig. 2*a*, the typical XRD pattern of pure PANI shows two broad diffraction peaks centered at $2\theta = 19.5°$ and 25.1°, which can be ascribed to the periodicity parallel and perpendicular to the polymer chains, respectively [15]. The XRD pattern of the TC particles (Fig. 2*c*) presents the hexagonal structure with no extra reflections, and perfectly indexed to (001), (100), (101), (110), (002), (111), (200), (102) and (201) crystal plane of hexagonal TC (JCPDS Card No. 72-0097). Figure 2*b* shows the XRD pattern of PANI/TC composite which contains the characteristic peaks of PANI and TC. In addition, the intensities of broad diffraction peaks corresponding to PANI in the composite become weakened with introducing TC particles, which indicates that TC particles have an effect on the crystallinity of PANI. This indicates that the crystal structure of TC is not modified due to the presence of PANI. This result also shows the interaction between the TC particles and PANI molecular chains due to the adsorption of PANI molecular chains on the surface of the TC particles.

The results of TGA analysis for the TC powder, PANI/TC composite and pure PANI are shown in Fig. 3. It can be observed that the weight losses of the pure PANI and PANI/TC composite occurred in three steps; the range of the first step was from 30 to 120°C, the second from 250 to and around 400°C, and the third started from 550°C. In contrast, the weight loss of TC powder up to 1000°C was nil. The first weight loss was mainly contributed by the elimination of impurities, residual water and non-reacted monomers. The major decrease of mass occurred around 400°C, which is attributed to the degradation of poly-

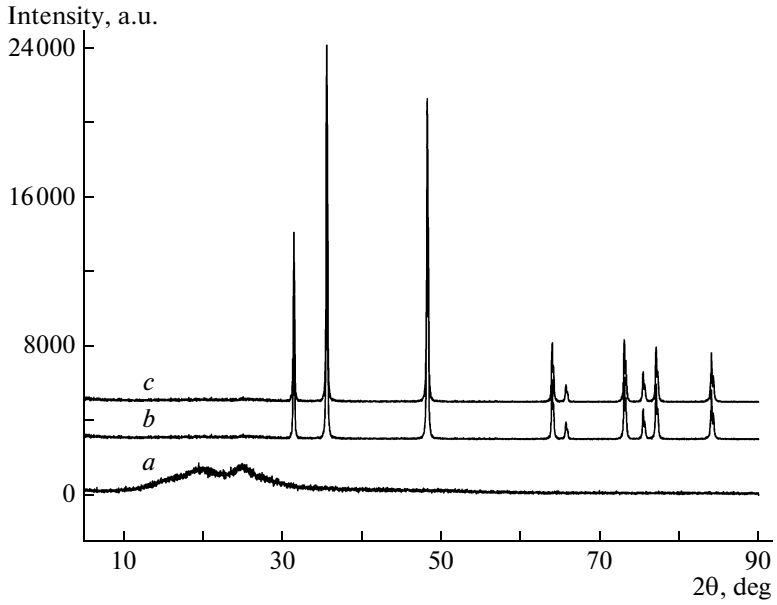


Fig. 2. XRD patterns of the (*a*) pure PANI, (*b*) PANI/TC composite and (*c*) TC powder.

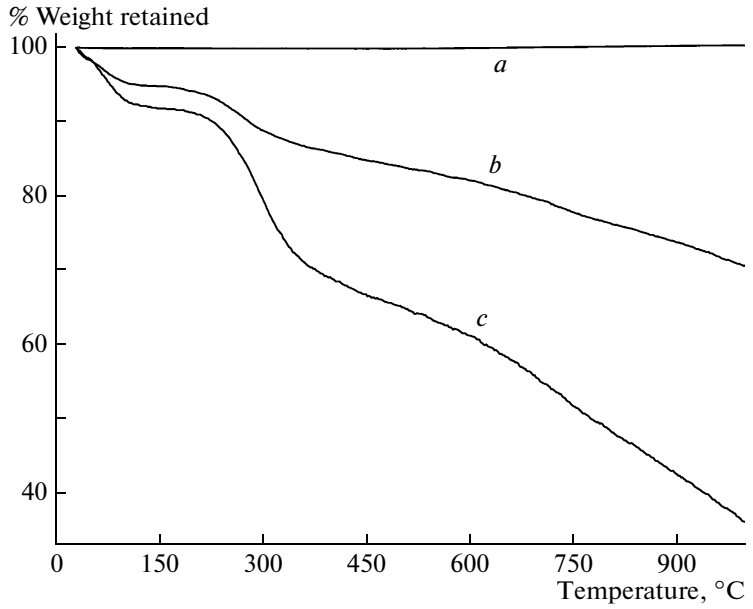


Fig. 3. TGA scans for the (*a*) TC powder, (*b*) PANI/TC composite and (*c*) pure PANI.

mer main chain. The thermal stability for the PANI/TC composite has been improved significantly as higher decomposition temperature (~440°C) is observed for the samples as compared to the pure PANI (~375°C) in the TGA profile. It might be related to the combination of TC crystalline in the polymer matrix, which yielded stronger binding force due to the interaction between TC particles and the lone pair electrons of N atom in the polymer backbone [16]. Thus, PANI/TC composite showed much-improved thermal stability characteristics compared to the PANI. Similar features were also observed in the case of composites of PANI or PPY with other metal oxides such as ZrO_2 [17] and Al_2O_3 [18].

The DC conductivity values of the pure PANI and PANI/TC composite were measured from 25 to 165°C and the results are shown in Fig. 4. The DC conductivity values of PANI/TC decreased slowly as the temperature was increased while that of the pure PANI decreased more rapidly. This behavior is attributed to the effect of TC on the PANI macromolecule. The pres-

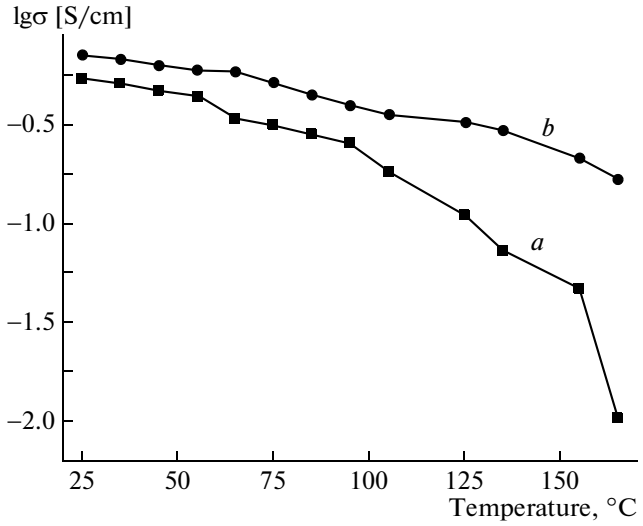


Fig. 4. The DC conductivity values of the (*a*) pure PANI and (*b*) PANI/TC composite.

ence of TC improved the thermal stability and conductivity of PANI/TC composite.

CONCLUSIONS

The PANI/TC composite has been obtained by the polymerization of aniline monomer in presence of suspension of TC in aqueous acidic medium using $(NH_4)_2S_2O_8$ as the oxidant. The analysis indicates that there is a strong interaction between the TC particles and PANI molecular chains. The thermal stability of PANI/TC composite is higher than that of the pure PANI. The DC conductivity value of PANI/TC composite is 7.09×10^{-1} S cm^{-1} at 25°C and this value decreased slowly as the temperature increased from 25 to 165°C. PANI/TC composite exhibited significantly higher conductivity than the pure PANI.

Projects supported by National Nature Science Foundation (50974065) and National Excellent Doctoral Dissertation (20050053) of PR China.

REFERENCES

1. M. Skunik, M. Chojak, I. A. Rutkowska et al., Electrochim. Acta. **53**, 3862 (2008).
2. J. X. Huang, J. A. Moore, J. H. Acquaye et al., Macromolecules **38**, 317 (2005).
3. H. F. Guo, H. Zhu, H. Y. Lin et al., Mater. Lett. **62**, 2196 (2008).
4. H. Sertchook and D. Avnir, Chem. Mater. **15**, 1690 (2003).
5. R. K. Naqarale, G. S. Gohil, S. K.Vinnod et al., J. Colloid Interface Sci. **287**, 198 (2005).
6. T. K. Sarma and A. Chattopadhyay, Langmuir **20**, 4733 (2004).
7. G. Cui, J. S. Lee, and S. J. Kim, Analyst. **123**, 1855 (1998).
8. A. A. Karyakin, L.V. Lukachora, and E. E. Karyakina, Anal. Commun. **36**, 153 (1999).
9. M. M. Ayad, N. Salahuddin, and M. A. Sheneshin, Synth. Met. **132**, 185 (2003).
10. S. J. Thomson and G. Webb, *Heterogeneous Catalysis* (Oliver and Boyd Press, London, 1968).
11. J. B. Joo, J. S. Kim, and P. Kim, Mater. Lett. **62**, 3497 (2008).
12. D. R. McIntyre, G. T. Burstein, and A. Vossen, J. Power Sources **107**, 67 (2002).
13. G. K. Paul, A. Bhaumik, and A. S.Patra, Mater. Chem. Phys. **106**, 360 (2007).
14. J. Jiang, L. H. Ai, D. B. Qin et al., Synth. Met. **159**, 695 (2009).
15. J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein et al., Macromolecules **24**, 779 (1991).
16. J. G. Deng, X. B. Ding, and W. C. Zhang, Polymer **43**, 2179 (2002).
17. S. S. Ray and M. Biswas, Synth. Met. **108**, 231 (2000).
18. A. Maity and M. Biswas, J. Appl. Polym. Sci. **94**, 803 (2004).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 1, с. 130–136

УДК 541.64:537.3

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК С АНИЗОТРОПНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОЛИАНИЛИНА И АСИММЕТРИЯ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В НИХ

© 2011 г. А. А. Лысова, И. А. Стенина, Ю. Г. Горбунова, А. Б. Ярославцев

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 11.01.2010 г.
Принята в печать 27.05.2010 г.

Разработан метод получения мембран МФ-4СК с анизотропным распределением полианилина по толщине. Методами электронной и ИК-спектроскопии исследованы процессы полимеризации анилина в матрице сульфокатионитной мембраны МФ-4СК. С помощью импедансной спектроскопии, вольтамперометрии и потенциометрии изучены процессы ионного транспорта в полученных композиционных мембранах.

Ионообменные мембраны находят широкое применение в современных технологиях [1]. В последние годы для электрохимического синтеза и производства топливных элементов преимущественно используют перфторированные сульфокислотные протонпроводящие мембраны типа НАФИОН (российский аналог – МФ-4СК) на основе продукта сополимеризации перфторированного винилового эфира с тетрафторэтиленом. Вместе с тем растущие практические потребности определяют необходимость поиска новых материалов с улучшенными свойствами.

Полианилин (**ПАНИ**) привлекает внимание исследователей благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, а также высокой химической стабильности [2, 3]. Некоторые катионообменные материалы с поверхностным слоем ПАНИ характеризуются повышенной селективностью переноса [4]. Для получения проводящей формы ПАНИ его допируют различными кислотами. Интересно использование растворов поликислот или пленок из них как матриц для полимеризации анилина [5].

В настоящей работе в качестве матрицы для полимеризации анилина была использована мембрана МФ-4СК. Получаемые материалы могут обладать повышенной проводимостью и улучшенными транспортными свойствами за счет формирования водородных связей между атомами азота ПАНИ и протонами сульфогрупп МФ-4СК, в которых протон смещен к азоту [5]. Вследствие этого увеличивается концентрация дефектов, играющих роль носителей электричества при протонной проводимости [6]. Вызывает интерес получение мембран с неоднородным распределением различных частиц допантов по толщине мембраны. Подобные композиционные материалы могут обладать асимметрией транспортных свойств [7], что существенно для создания систем водоочистки, а также для разделения ионов. Использование ПАНИ, отличающегося от ранее применяемых неорганических допантов повышенной основностью, позволит обеспечить высокий градиент концентрации протонов и степень гидратации мембран, а следовательно, наибольшую асимметрию транспортных свойств.

Цель настоящей работы – исследование процессов матричной полимеризации анилина, получение материалов с анизотропным распределением ПАНИ и изучение их транспортных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали экструзионные мембраны МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, d = 80–90 мкм, обменная емкость 0.9 мгэкв/г), персульфат аммония (“Riedel-deHaen”, Германия, 98%), гидрохлорид анилина (“Merck”, Германия, >99%). Синтез мембран с анизотропным распределением ПАНИ осуществляли полимеризацией анилина непосредственно в матрице мембраны МФ-4СК. В одном случае мембрану предварительно выдерживали в течение 2 ч в растворе персульфата аммония (метод 1), в другом – в растворе гидрохлорида анилина (метод 2). Затем одну из поверхностей мембраны обрабатывали раствором второго реагента. При этом частицы ПАНИ образовывались непосредственно в матрице мембраны, о чем свидетельствовало изменение цвета полимера на изумрудно-зеленый. Время обработки мембраны каждым

E-mail: ailyina@yandex.ru (Лысова Анна Александровна).

реагентом составляло 2–5 мин. Концентрацию растворов варьировали в интервале 0.005–1 моль/л. Полученные композиционные мембраны кондиционировали по стандартной методике [8].

Толщину мембран измеряли при помощи цифрового микрометра "Mitutoyo" с точностью 1 мкм. Электронные спектры поглощения в видимой и УФ-областях снимали с использованием спектрофотометра CARY 100 фирмы "Varian" (США) в кварцевых кюветах толщиной 2 мм. ИК-спектры исследуемых веществ в виде пленок регистрировали на ИК-Фурье спектрометре "Nexus" фирмы "Nicolet" (США) с помощью приставки МНПВО. Кондуктометрические измерения мембран проводили в деионизованной воде с помощью моста переменного тока 2В-1 в диапазоне частот $10–6 \times 10^6$ Гц в интервале 20–100°C. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Измерение вольтамперных кривых проводили по методике, описанной в работах [9, 10].

Для определения диффузионной проницаемости в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы HCl или NaCl различной концентрации и деионизованную воду [11], а для исследования взаимной диффузии катионов H^+/Na^+ под действием градиента химического потенциала – растворы NaCl и HCl (HCl+NaCl) с эквивалентной концентрацией аниона. Во всех экспериментах в одном из сосудов фиксировали изменение величины pH и электропроводности растворов NaCl (шаг 3 с) с помощью pH-метра "Эксперт-001" и кондуктометра "Эксперт-002" фирмы "Эконикс-эксперт" (Россия). Калибровку pH-метра осуществляли с использованием стандартных буферных растворов. Кондуктометр калибровали, применяя стандартные растворы NaCl. Время проведения эксперимента определяли выходом pH раствора на постоянные значения либо когда зависимость значений проводимости от времени переставала быть линейной. Перед каждым экспериментом мембрану переводили в водородную форму путем выдерживания ее в 5%-ном растворе HCl с последующей отмывкой деионизованной водой от хлорид-ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения кинетики полимеризации анилина в матрице мембраны МФ-4СК (in situ) были записаны электронные спектры поглощения. На зависимостях интенсивности полос поглощения от времени полимеризации анилина можно выделить индукционный период. Продолжительность последнего существенно зависит от концентрации растворов, соотношения реагентов, последовательности контакта растворов с мембраной.

Процесс полимеризации анилина сопровождается изменением цвета мембраны с бесцветного на сине-зеленый и увеличением оптической плотности полос поглощения в электронном спектре мембраны при 350 и 740 нм (рис. 1). Полоса при 350 нм относится к электронным переходам в аминных фрагментах цепи ПАНИ, а при 740 нм – локализованным поляронам, образующимся вследствие межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия хинониминных (акцепторных) и аминных (донорных) фрагментов [4]. При этом у полосы с максимумом при 350 нм наблюдается небольшое плечо при 420 нм, связанное с образованием катион-радикалов в результате межмолекулярного взаимодействия. Заметим, что в случае полимеризации анилина в матрице мембраны полоса при 740 нм появляется сразу в отличие от процесса, протекающего в растворе МФ-4СК. В последнем случае вначале формируется пернигранилин (максимум поглощения в области 650 нм), который восстанавливается анилином до эмеральдина, и максимум поглощения смещается в длинноволновую область [4].

При полимеризации анилина в мембране, предварительно выдержанной в растворе гидрохлорида анилина, реакция протекает даже при очень маленьких концентрациях анилина (0.005 моль/л) (рис. 2а). Было показано, что увеличение концентрации окислителя приводит к резкому сокращению времени реакции. Так, при повышении концентрации персульфата аммония в 10 раз (с 0.1 до 1 моль/л) время реакции сокращается в 3 раза (рис. 2а).

Для мембран, предварительно выдержанных в растворе окислителя, полимеризация проходит только при его высокой концентрации. Для концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$ менее 0.1 моль/л реакция не протекает вовсе, а для концентрации 1 моль/л необходима бóльшая концентрация анилина (0.05 моль/л), чем в обратном случае. Для концентрации раствора персульфата аммония 0.125 моль/л минимальная концентрация анилина гидрохлорида, при которой цвет изменяется, составляет 0.1 моль/л.

На рис. 2б представлены сравнительные временные зависимости интенсивности полос поглощения при 360 и 710–740 нм для мембран, выдержанных в анилине и окислителе в такой последовательности: гидрохлорид анилина, затем персульфат аммония (кривые *1*, *2*), персульфат аммония, затем гидрохлорид анилина (кривые *3*, *4*). Даже при одинаковой концентрации растворов последовательность обработки мембраны оказывает решающее действие. Так, если мембрана предварительно выдержана в анилине, интенсивность полос поглощения на два порядка выше, чем в обратном случае. При этом также заметно сокращается время индукционного периода и

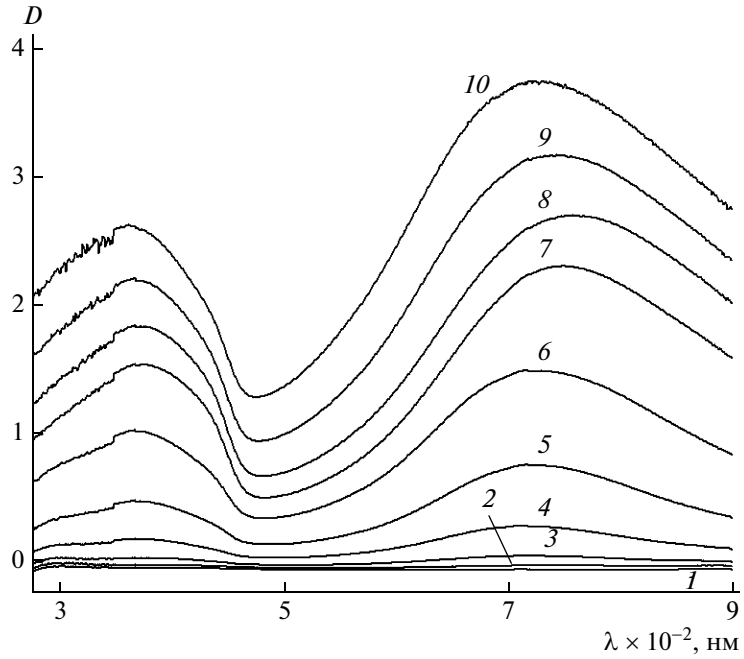


Рис. 1. Электронные спектры поглощения мембран, полученные при полимеризации анилина в мембране МФ-4СК, выдержанной в 0.1 М растворе гидрохлорида анилина (концентрация персульфата аммония 0.125 моль/л). *1–10* – спектры, регистрацию которых проводили каждые 2 мин в течение 20 мин.

время всей реакции. Например, при выдерживании мембраны в растворе гидрохлорида анилина с концентрацией 0.5 моль/л и последующей обработке раствором персульфата аммония (1 моль/л) полимеризация анилина проходит в течение 2–4 мин (рис. 2в). Однако при обратной последовательности обработки мембраны этими же растворами индукционный период реакции составляет 4 мин, а сама полимеризация длится около 10 мин. Исследования кинетики полимеризации анилина методом ИК-спектроскопии также показывают, что в мембране, предварительно выдержанной в 0.5 М растворе анилина и обработанной раствором персульфата аммония с концентрацией 1 моль/л, изменения ИК-спектров прекращаются уже после 4 мин взаимодействия, что свидетельствует об окончании реакции.

Известно, что катионообменная мембрана способна в бóльшей степени сорбировать катионы, чем анионы. Концентрация последних в мембране оказывается существенно ниже. Соответственно и диффузия катионов в мембране протекает с бóльшей скоростью. Таким образом, можно предположить, что с кинетической точки зрения полимеризация анилина в изучаемых системах происходит по-разному. Катионообменная мембрана сравнительно хорошо насыщается гидрохлоридом анилина (в виде катиона фениламмония), но гораздо хуже окислителем – персульфат-анионами. Как показали проведенные нами исследования диффузионной проницаемости растворов реагентов через исходную мембрану МФ-4СК, диффузия даже достаточно большого катиона фениламмония протекает значительно быстрее, что определяется его положительным зарядом. Введение персульфата аммония в мембрану, насыщенную анилином, сразу приводит к протеканию окисления и полимеризации, поскольку концентрация анилина в ней достаточно высока. При этом полимеризация осуществляется в тонком поверхностном слое, в который легко диффундируют новые порции окислителя. Судя по положению длинноволновой полосы (720–730 нм), ПАНИ сразу формируется в виде эмеральдина вследствие большой концентрации анилина. С течением времени эта полоса смещается в область длинных волн (750–760 нм) из-за взаимодействия окисленных фрагментов ПАНИ с новыми порциями анилина. Однако в конце полимеризации наблюдается некоторое смещение указанной полосы снова в коротковолновую область (на ~10 нм), свидетельствуя о частичном окислении образовавшегося ПАНИ.

В мембране, насыщенной персульфатом аммония, концентрация анионов $S_2O_8^{2-}$ гораздо меньше, и процесс полимеризации начинается не сразу. Видимо, сначала происходит формирование отдельных окисленных молекул анилина и радикалов, что обусловливает наличие более длительного индукционного периода (рис. 2б, 2в). Только после накопления достаточного их коли-

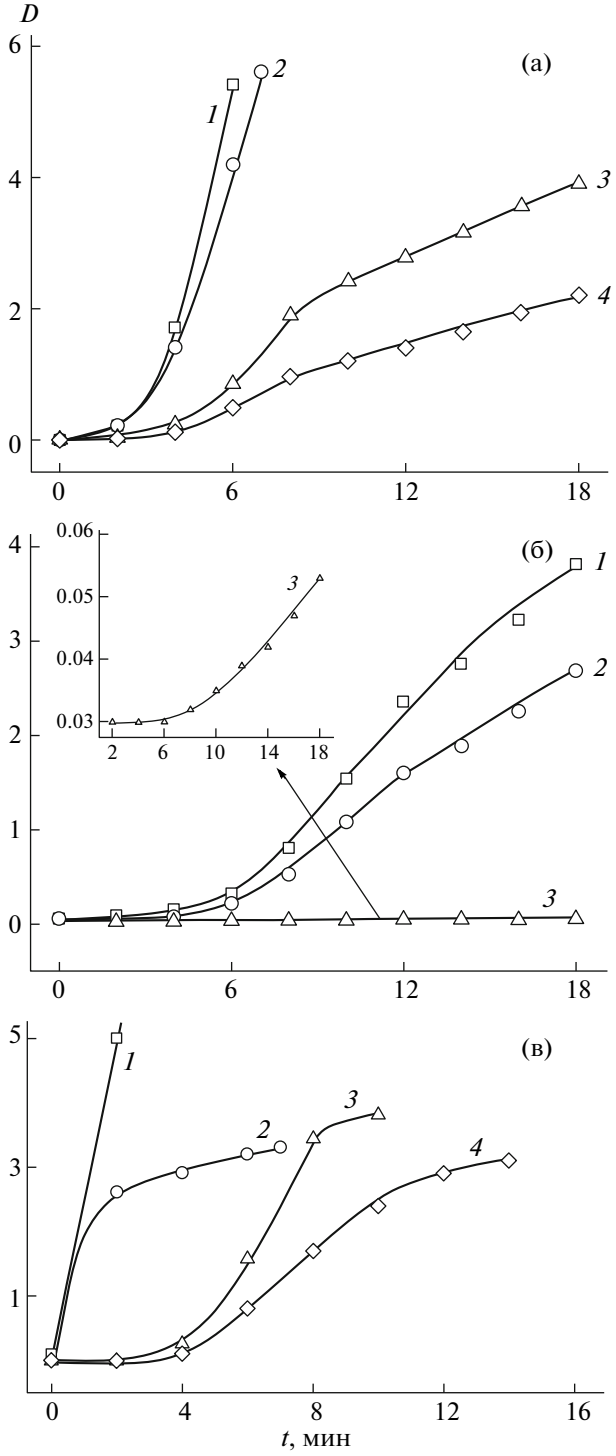


Рис. 2. Кинетика изменения оптического поглощения в характеристических областях спектра в процессе матричного синтеза ПАНИ в мембране МФ-4СК. а: *1*, *3* – хининоиминная форма (λ_{max} = 740 нм), *2*, *4* – аминная форма (λ_{max} = 360 нм); концентрация гидрохлорида анилина 0.005 моль/л, персульфата аммония 1 (*1*, *2*) и 0.1 моль/л (*3*, *4*); б, в: концентрация гидрохлорида анилина и персульфата аммония составляет соответственно 0.1 и 0.125 моль/л (б), 0.5 и 1 моль/л (в). Пояснения в тексте.

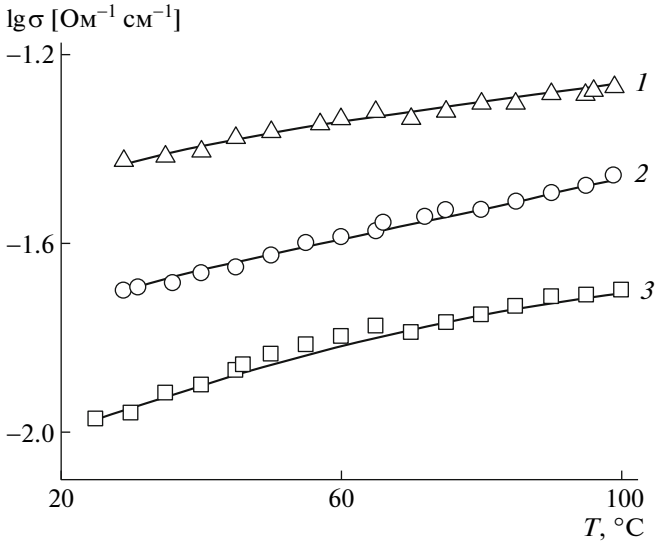


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости для мембран второй (*1*) и первой серии (*2*), а также для немодифицированной мембраны МФ-4СК (*3*).

чества начинается собственно полимеризация, которая сопровождается изменением цвета мембраны. Вероятно, это приводит к тому, что синтезированный ПАНИ более равномерно распределен по объему мембраны. Разработанные подходы были использованы для синтеза композиционных мембран с анизотропным распределением ПАНИ по толщине. Отметим, что в связи с особенностями процессов диффузии и полимеризации можно ожидать возникновения лишь плавного градиента в распределении ПАНИ по толщине.

Для исследования транспортных характеристик мембран, синтезированных методами 1 и 2, были выбраны две серии образцов. В одном случае мембраны выдерживали в течение 2 ч в 1 М растворе персульфата аммония (первая серия), в другом – в 0.5 М растворе гидрохлорида анилина (вторая серия). Затем одну из поверхностей мембран обрабатывали раствором второго реагента (0.5 М раствор анилина гидрохлорида и 1 М раствор персульфата аммония соответственно).

На рис. 3 представлена зависимость проводимости исследуемых мембран от температуры. Модификация ПАНИ приводит к увеличению проводимости во всей области температуры. Согласно модели Гирке [11], ионообменные группы формируют в мембране поры размером несколько нанометров, содержащие сорбированную воду. В них также могут сорбироваться ионы фениламмония, которые в процессе полимеризации образуют частицы ПАНИ. За счет внедрения этих частиц появляются дополнительные центры переноса. Возможно также некоторое изменение микроструктуры мембраны, способствующее ро-

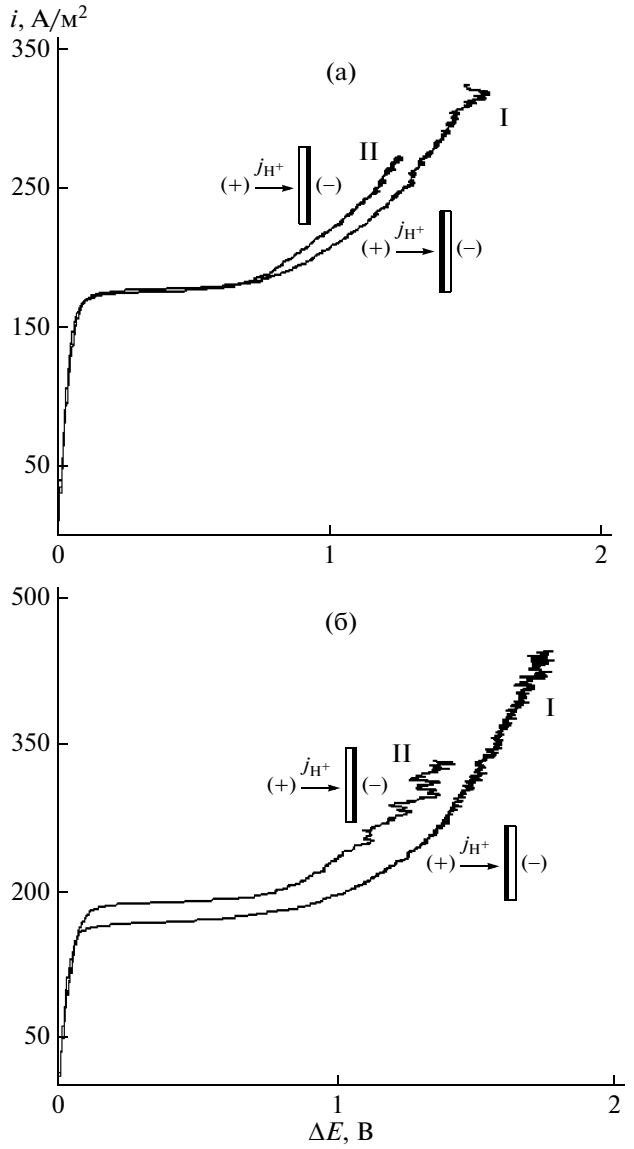


Рис. 4. Вольтамперные кривые для мембран первой (а) и второй серии (б), обращенных модифицированной (I) и немодифицированной (II) стороной к потоку протонов.

сту проводимости. При этом бóльшее увеличение проводимости наблюдается в случае выдержки мембраны в гидрохлориде анилина с последующей обработкой персульфатом аммония, что, скорее всего, связано с бóльшим количеством ПАНИ, синтезированного в мембране. Энергия активации ионной проводимости для модифицированных образцов составляет 6.5 ± 0.4 кДж/моль для мембран первой серии и 4.3 ± 0.3 кДж/моль для мембран второй серии, в то время как для немодифицированного образца эта величина равна 5.4 ± 0.4 кДж/моль. Электронная проводимость полученных систем не превышает 0.01–0.05% от общей проводимости.

В связи с неоднородным распределением ПАНИ по толщине в полученных мембранах можно ожидать проявления асимметрии их транспортных свойств. Действительно, та часть мембраны, где происходила полимеризация анилина, по крайней мере, частично находится в солевой форме (в качестве противоиона выступает протонированная форма ПАНИ). Поэтому активность ионов водорода с этой стороны меньше. Можно ожидать, что диффузия протонов против градиента активности будет затруднена. Для понимания сущности данного эффекта уместно привести аналогию с переносом электронов через переход *p-n* в полупроводниках.

Для исследования асимметрии электродиффузионных характеристик в рассматриваемых системах были изучены вольтамперные кривые полученных мембран в растворах соляной кислоты в зависимости от ориентации мембран к потоку протонов. В исследуемых катионообменных мембранах наиболее быстро протекает диффузия ионов водорода. Постоянная циркуляция растворов в ячейке понижает эффект разделения зарядов в данной системе при протекании постоянного тока. Поэтому проводимость системы в таких условиях определяется диффузией ионов водорода. На рис. 4 представлены вольтамперные характеристики для мембран первой и второй серий. В области малых напряжений на омическом участке кривой различие в удельной проводимости модифицированных мембран первой серии в разных направлениях незначительно (0.33 ± ± 0.02 $Ом^{-1} м^{-2}$). В то же время для мембран второй серии различие в углах наклона кривой составляет 29% и больше при ориентации мембраны модифицированной стороной к потоку протонов. Плотность предельного тока [12], когда в процессе переноса задействованы все носители (этому соответствует плато на кривых, приведенных на рис. 4), при ориентации мембран второй серии немодифицированной стороной к потоку противоионов составляет 184 ± 2 $А/м^2$, в то время как в обратном направлении она на 11% меньше (164 ± 2 $А/м^2$). Для мембран первой серии эти различия незначительны и сопоставимы с ошибкой эксперимента. Модификация мембран ПАНИ приводит к увеличению потенциала перехода системы в сверхпредельное состояние (рис. 4), когда повышение напряжения вызывает диссоциацию воды и генерирует дополнительное число носителей. При этом величина потенциала перехода мембраны в сверхкритическое состояние для мембран первой и второй серий возрастает на 16 и 35% и сопровождается увеличением протяженности плато предельного тока на 16 и 39% соответственно. Считается, что диссоциация воды происходит на ионообменных группах и потому протекает более интенсивно в том случае, если поток встречает немодифицированная сторона мембра-

Значения коэффициентов диффузионной проницаемости P и взаимной диффузии D ионов натрия и водорода для мембран второй серии

Диффундирующий раствор	P и D (см^2/с)		$\left\|\frac{X_2 - X_1}{X_1}\right\| \times 100\%$
	1	2	
0.1 M NaCl	1.32×10^{-7}	1.42×10^{-7}	8
1 M NaCl	4.31×10^{-7}	3.53×10^{-7}	18
0.05 M HCl	1.10×10^{-7}	1.71×10^{-7}	56
0.1 M HCl	1.18×10^{-7}	1.65×10^{-7}	40
1 M HCl	3.08×10^{-7}	4.22×10^{-7}	37
0.1 M HCl//0.1 M NaCl	8.81×10^{-6}	8.37×10^{-6}	5
0.9 M NaCl–0.1 M HCl//1 M NaCl	4.67×10^{-6}	4.80×10^{-6}	3

Примечание. 1 – ориентация мембраны, при которой модифицированный слой находится со стороны соли/кислоты (X_1), 2 – ориентация мембраны, при которой модифицированный слой находится со стороны воды/соли (X_2).

ны. При модификации ПАНИ часть протонированных сульфогрупп оказывается вовлечена во взаимодействие с атомами азота ПАНИ, поэтому эффективная концентрация доступных анионов становится меньше. Подобный эффект наблюдали ранее при исследовании вольтамперных характеристик мембран МФ-4СК, объемно модифицированных ПАНИ при его синтезе в матрице мембраны в присутствии инициатора полимеризации $FeCl_3$ [10, 13].

При исследовании диффузионной проницаемости мембран (диффузия солей или кислот через мембрану в деионизованную воду) процесс разделения зарядов играет ключевую роль. Быстрый перенос части катионов создает градиент электрического поля, действующий в обратном направлении, и дальнейшая их диффузия становится невозможной без параллельной диффузии анионов. Поэтому диффузионная проницаемость катионообменных мембран лимитируется существенно более медленным переносом анионов. Казалось бы, в данном случае градиент распределения ПАНИ должен быть менее значимым. Однако различие в транспортных характеристиках оказалось еще более существенным.

Диффузионные свойства мембран показаны на примере мембран второй серии (таблица). Наибольшие значения диффузионной проницаемости композиционных мембран, полученных методами 1 и 2, достигаются в случае, когда диффузия кислоты происходит с немодифицированной стороны. Анизотропия диффузионной проницаемости составляет от 56 до 77% для 0.05 M раствора HCl. При этом анизотропия диффузионной проницаемости уменьшается с ростом концентрации кислоты. Максимальное различие коэффициентов взаимной диффузии наблюдается для мембран первой серии и составляет 79%. В то же время для мембран второй серии указанное различие невелико и составляет 3–5%. Такое влияние условий синтеза, возможно, определяется структурой образующихся композиционных мембран, количеством синтезируемого ПАНИ, равномерностью его распределения в модифицированном слое, а также толщиной этого слоя.

Наличие асимметрии диффузионной проницаемости можно объяснить следующими причинами. Низкая концентрация анионов хлора в катионообменной мембране делает его перенос затрудненным, особенно через соединяющие поры каналы. Наличие протонов, обладающих высокой поляризующей способностью, также может приводить к торможению переноса анионов. Поэтому их диффузия в часть мембраны с меньшей активностью ионов водорода будет протекать легче. Нельзя исключить и действия других факторов, в частности гидрофобизации поверхности. Как показано в работе [1] на примере трековых мембран, принципиальную роль могут играть и чисто стерические факторы, такие как изменение формы пор на коническую. В нашем случае происходит сужение пор за счет сорбции достаточно объемных молекул ПАНИ. Данный эффект наиболее выражен в переходной области от модифицированной к немодифицированной части мембраны.

Таким образом, полимеризацией анилина непосредственно в матрице мембраны были получены материалы, которые обладают асимметрией ионного переноса. При этом эффект асимметрии, как и полимеризация, существенно зависит от параметров синтеза образца, в частности от последовательности контакта растворов гидрохлорида анилина и окислителя с мембраной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б.* // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11. С. 21.

2. *MacDiarmid A.G., Chiang J.C.* // Synth. Met. 1986. V. 13. № 1–3. P. 193.
3. *Han M.G., Cho S.K., Oh S.G., Im S.S.* // Synth. Met. 2002. V. 126. № 1. P. 53.
4. *Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 339.
5. *Стенина И.А., Ильина А.А., Пинус И.Ю., Сергеев В.Г., Ярославцев А.Б.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. Т. 11. С. 2219.
6. *Maier J.* // J. Eur. Cheram. Soc. 1999. V. 19. № 6. P. 675.
7. *Лысова А.А., Стенина И.А., Долгополов С.В., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б.* // Докл. РАН. 2009. Т. 427. № 4. С. 508.
8. *Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 209. № 2. P. 509.
9. *Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Березина Н.П.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. С. 907.
10. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // Adv. Colloid. Int. Sci. 2008. V. 139. № 1. P. 3.
11. *Hsu W.Y., Gierke T.D.* // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. № 3. P. 307.
12. *Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 438.
13. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A.* // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. № 8. P. 2342.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 179–188

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.199:547.462.3

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2011 г. А. В. Лезов*, Г. Е. Полушина*, А. А. Лезов*, П. С. Власов, Н. С. Домнина****

** Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет*
198504 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

*** Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет*
198504 Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 05.07.2010 г.
Принята в печать 13.09.2010 г.

Изучены гидродинамические и конформационные свойства молекул поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида), сополимеров N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой разного состава в средах с различной ионной силой и pH, а также полиэлектролитного комплекса на основе сополимера с додецилсульфат-анионами в хлороформе. Определены длина сегмента Куна $A = 3.9$ нм, гидродинамический диаметр цепи $d = 0.48$ нм молекул поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида) в 1 M NaCl. В кислых средах с pH 3.5 сополимеры обнаруживают свойства, типичные для полиэлектролитов. В щелочной среде с pH 13 после добавления в раствор сополимера, содержащего 29 мол. % групп малеиновой кислоты, 1 M NaCl наблюдается антиполиэлектролитный эффект, проявляющийся в возрастании характеристической вязкости сополимера и гидродинамического радиуса его молекул. Установлено, что увеличение в составе сополимеров доли звеньев малеиновой кислоты от 12 до 42 мол. % вызывает уменьшение равновесной жесткости макромолекул от 4.1 до 2.2 нм. Равновесная жесткость у молекул полиэлектролитного комплекса выше, чем у исходного сополимера, что обусловлено стерическими взаимодействиями между алифатическими цепочками додецилсульфат анионов. В электрическом поле молекулы комплекса ориентируются за счет наведенного дипольного момента, возникающего вследствие смещения додецилсульфат-анионов вдоль контура цепи.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется созданию и изучению молекулярных свойств сополимеров, молекулы которых содержат статистически распределенные по цепи группы, способные после диссоциации нести электрические заряды разного знака [1–5]. Интерес к полиамфолитам такого типа обусловлен возможностью их использования для создания сенсоров, систем молекулярной электроники, лекарственных препаратов и т.д.

Одним из перспективных путей получения новых полиамфолитов является сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (**ДДМХ**) с ненасыщенными карбоновыми кислотами или их солями [6]. Сам гомополимер ПДДМХ, относящийся к числу катионных полиэлектролитов, в настоящее время нашел широкое применение в технологиях водоочистки, производства бумаги и т.п. [4, 7]. Введение в цепь ПДДМХ мономерных звеньев с карбоксильными группами не только вносит отрицательные заряды, но и создает основу для последующей направленной модификации таких сополимеров. В работе [8] из сополимеров ДДМХ с акриловой кислотой путем присоединения фенольных фрагментов были синтезированы полиамфолиты с антирадикальными и антимутагенными свойствами. Гидразидные производные ПДДМХ, полученные посредством полимераналогичных превращений из сополимеров ДДМХ с малеиновой кислотой (**МК**), замедляли рост патогенных грибов [9]. Другой

E-mail: avlezov@mail.ru (Лезов Андрей Владимирович).

путь модификации ПДДМХ состоит в замещении хлорид-ионов на липофильные противоионы. Этим способом были созданы новые ионные жидкости, обладающие высокой электропроводностью [10]. Из сополимеров ДДМХ с МК и ее производными были синтезированы комплексы, содержащие в качестве противоионов ионы додеканоата и перфтордодеканоата [11]. Таким образом, присутствие карбоксильных групп в составе сополимеров ДДМХ открывает широкие возможности для введения функциональных фрагментов и тем самым для создания новых полиамфолитов с требуемыми свойствами.

В настоящей работе получены водорастворимые статистические сополимеры ДДМХ с МК и их органорастворимый полиэлектролитный комплекс (**ПЭК**) с додецилсульфат-анионом. Методами вискозиметрии, динамического и статического рассеяния света, электрического двойного лучепреломления изучены гидродинамические и конформационные свойства молекул исходного ПДДМХ и сополимеров разного состава в водных средах при вариации концентрации низкомолекулярной соли и pH, а также электрооптические и динамические характеристики ПЭК в хлороформе.

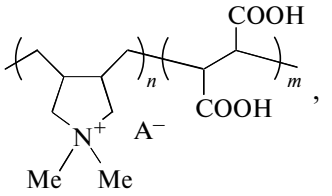
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмония хлорид) и сополимеры ДДМХ с МК получали по методикам, описанным в работах [6, 7, 9]. Состав сополимеров определяли по данным потенциометрического титрования. Содержание звеньев МК в молекулах сополимеров φ изменялось от 12 до 42 мол. %. Органорастворимый полиэлектролитный комплекс поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмония додецилсульфонат-*со*-малеиновая кислота) синтезировали замещением хлорида в сополимере ПДДМХ–МК на додецилсульфонатный анион. К раствору сополимера 210 мг (1 ммоль Cl^-) в 3 мл воды добавляли раствор додецилсульфата натрия 274 мг (1 ммоль) в 2 мл воды. Образовавшийся белый осадок перемешивали двое суток, затем многократно отмывали водой, переосаждали из ацетона в воду и высушивали при разряжении масляного насоса при 56°C в течение 12 ч. Получили 350 мг продукта.

Найдено, %: C 58.48; H 9.90; N 3.51; S 7.70.
Для $C_{103}H_{203}N_5S_5O_{28}$
вычислено, %: C 58.35; H 9.65; N 3.30; S 7.56.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d^6), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C\underline{H}_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3^-$), 0.9–2.0 уш. м (24H, CH_2 цепи, $CH_3(C\underline{H}_2)_{10}CH_2OSO_3^-$), 2.15–2.90 уш. м (2.8H, CH звеньев ДДМХ, $C\underline{H}C{=}O$), 3.0–3.5 уш. м (8H, CH_3, CH_2N псевдоаксиальный), 3.5–4.0 уш. м (4H, CH_2N псевдоэкваториальный, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H}_2OSO_3^-$). Данные анализа отвечают комплексу с отношением [ДДМХ] : [додецилсульфат-анион] ~ 1.

Химическая структура молекул ПДДМХ, сополимера ПДДМХ–МК и ПЭК представлена ниже.



где $A^- = Cl^-$, $m = 0$ (ПДДМХ), $A^- = Cl^-$ (ПДДМХ–МК) и $A^- = CH_3(CH_2)_{11}SO_3$ (ПЭК).

Растворы в воде, 0.1 M NaCl, 1 M NaCl (показатель преломления n_0 = 1.3423, вязкость η_0 = = 0.89 сП), а также в 0.1 M NaOH готовили при комнатной температуре. Растворителем для ПЭК служил хлороформ (n_0 = 1.4455, η_0 = 0.54 сП).

Вязкость растворов ПДДМХ, сополимера ПДДМХ–МК и ПЭК измеряли в вискозиметрах Уббелоде и Оствальда при 25°C.

Динамическое и статическое рассеяние света определяли при температуре 25.0 ± 0.1°C в диапазоне углов рассеяния θ = 25°–130° на установке "PhotoCor Complex" (Россия), снабженной коррелятором реального времени "PhotoCor-FC" (288 каналов, 20 нс), работающим в режиме "multiple-τ", и одномодовым гелий-неоновым лазером (λ_0 = 632.8 нм). Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью программы "DynaLS", что позволяло получать функции распределения по временам релаксации τ. Зависимости обратного времени релаксации 1/τ от квадрата вектора рассеяния $\mathbf{q} = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0}\sin(\theta/2)$ для всех исследованных полимеров, сополимеров и комплекса аппроксимировали прямыми, проходящими через начало координат, что свидетельствует о диффузионном характере наблюдаемых процессов [12]. Коэффициент поступательной диффузии D находили из наклона этих зависимостей по выражению

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2 \qquad (1)$$

Гидродинамический радиус R_h рассчитывали по формуле Стокса–Эйнштейна [13, 14]:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} \qquad (2)$$

Градуировку установки проводили по бензолу и толуолу.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики ПДДМХ в 1 M NaCl

ПДДМХ	[η], дл/г	k'	$D \times 10^7$, см^2/с	$M_w \times 10^{-3}$	$Z \times 10^{-3}$	R_h, нм	$A_2 \times 10^4$, мл моль/г^2
1	0.97	0.29	1.59	385	2.39	15.5	2.9
2	0.93	0.28	1.56	378	2.35	15.7	2.9
3	0.80	0.31	1.89	330	2.05	13.0	3.0
4	0.68	0.31	2.50	163	1.01	9.8	3.1
5	0.38	0.42	2.91	134	0.83	8.4	2.9
6	0.34	0.42	3.20	118	0.73	7.7	2.9

Инкремент показателя преломления растворов исходного полимера и сополимеров $\Delta n/\Delta c$ определяли на рефрактометре ИРФ-23 при 25°C.

Электрическое двойное лучепреломление в растворах ПЭК в хлороформе измеряли компенсационным методом в стеклянной кювете с титановыми электродами с длиной по ходу луча 2 см и с зазором между ними 0.2 мм [15]. Применяли электрические поля в форме прямоугольных импульсов с длительностью до 2 мс и амплитудой не выше 1 кВ. Источником света служил полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda_0 = 655$ нм, компенсатором – тонкая слюдяная пластинка с разностью хода $0.01\lambda_0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гомополимер ПДДМХ относится к катионным полиэлектролитам, поэтому изучение гидродинамических и конформационных свойств его макромолекул проводили в 1 M NaCl, где электростатические взаимодействия между мономерными звеньями подавлены [7, 16].

Концентрационные зависимости приведенной вязкости для всех исследованных образцов ПДДМХ в 1M NaCl аппроксимировали прямыми линиями, из экстраполяции которых к бесконечному разбавлению определяли характеристическую вязкость полимера [η], а из наклона – постоянную Хаггинса k'. Полученные значения [η] и k' представлены в табл. 1. Постоянная k' для образцов ПДДМХ 1–6 лежит в интервале между теоретическими значениями для полимеров в хороших (0.25) и идеальных (0.5) растворителях [13, 14].

Автокорреляционные функции рассеянного света для образца ПДДМХ 6 показаны на рис. 1а. На функции распределения интенсивности рассеянного света присутствуют два пика (рис. 1б). Первый пик, максимуму которого соответствуют наименьшие размеры R_h, является аппаратурным [12]. Второй пик характеризует размеры молекул этого образца в растворе. Коэффициент поступательной диффузии D молекул полимеров находили из наклона линейной зависимости обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q в соответствии с уравнением (1).

Концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии D аппроксимировали прямыми линиями, экстраполяция которых к бесконечному разбавлению позволила определить значение D_0 для молекул ПДДМХ (рис. 2, табл. 1). Гидродинамический радиус молекул ПДДМХ R_h, вычисленный из значения D_0 по формуле (2), приведен в табл. 1.

Молекулярную массу M_w и второй вириальный коэффициент A_2 для всех образцов ПДДМХ находили по данным статического рассеяния света [13]. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости $\frac{Hc}{R_\theta}$ ($H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4}\left(\frac{\Delta n}{\Delta c}\right)^2$, R_θ – число Рэлея) от концентрации раствора с ПДДМХ в 1 M NaCl. Из длины отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат рассчитывали $M_w = \left(\frac{Hc}{R_\theta}\right)^{-1}$, а из наклона зависимости – величину A_2 в соответствии с уравнением [13]

$$\frac{Hc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c. \qquad (3)$$

Инкремент показателя преломления раствора $\Delta n/\Delta c = 0.22 \pm 0.02$ см^3/г для ПДДМХ в 1 M NaCl.

Значения M_w, A_2, а также степень полимеризации Z молекул ПДДМХ, равная отношению M_w к молекулярной массе его повторяющегося звена $M_0^{\text{ДДМХ}} = 162$, приведены в табл. 1. Следует отметить, что полученные значения A_2 соответствуют величинам, определенным по данным светорассеяния в работах [4, 7].

С использованием экспериментальных значений M_w, [η] и D_0 по формуле

$$M_w = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0 D}\right)^3 \frac{1}{[\eta]} \qquad (4)$$

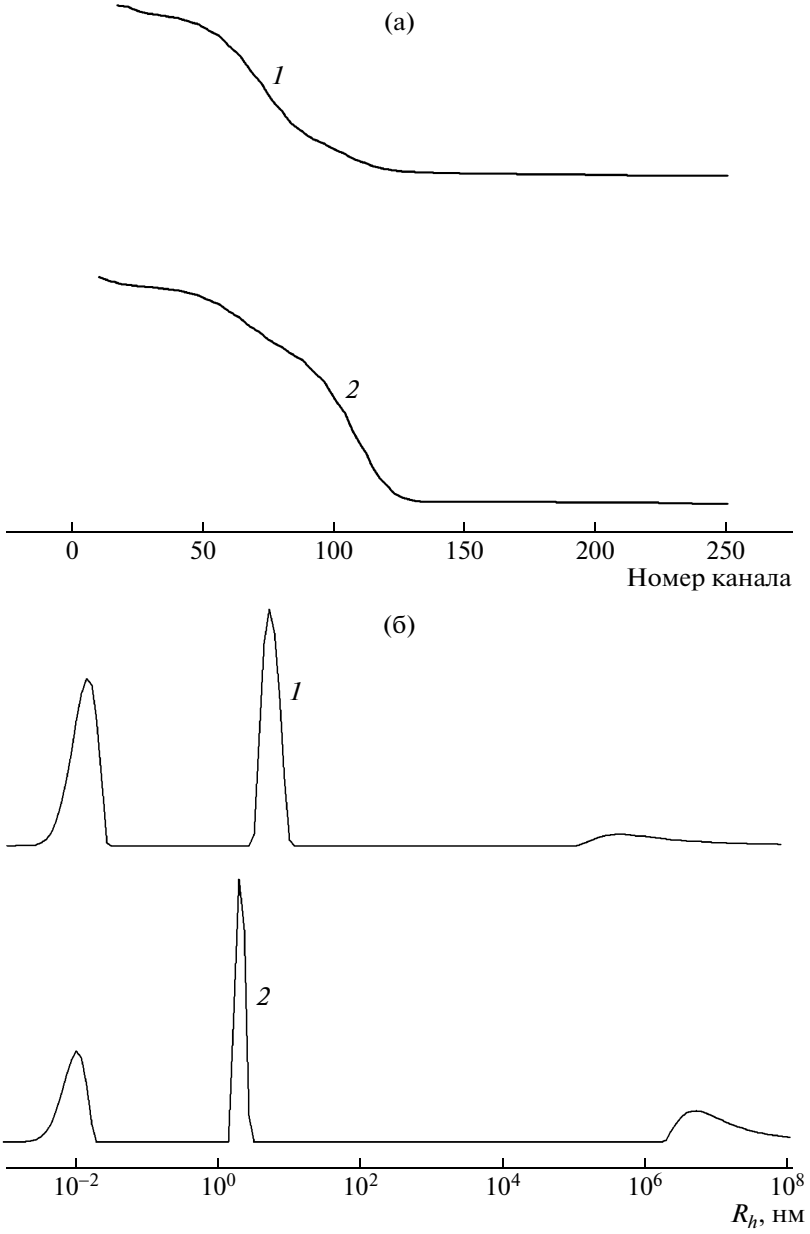


Рис. 1. Автокорреляционные функции рассеянного света (а) и распределение интенсивности рассеянного света (б) для ПДДМХ (*1*) и сополимера I (*2*).

был рассчитан гидродинамический инвариант $A_0 = (3.3 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/К моль$^{1/3}$ для ПДДМХ. Полученное значение A_0 совпадает с экспериментальным для широкого круга гибкоцепных и умеренно жестких полимеров [14].

Из анализа зависимостей $\lg[\eta]$ и $\lg D_0$ от $\lg M_w$ были получены уравнения Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 5.52 \times 10^{-5} M_w^{0.77}$ и $D_0 = 2.02 \times 10^{-4} M_w^{-0.55}$ для ПДДМХ в 1 М NaCl, из которых был определен показатель ν, связывающий радиус инерции молекул или их гидродинамический радиус R_h с ММ полимера. Значения $\nu = 0.55$ и 0.59, рассчитанные из данных по поступательной диффузии и вискозиметрии соответственно, оказались выше теоретического предсказания 0.5 для полимеров в идеальных условиях [17]. Этот факт, а также относительно большая величина второго вириального коэффициента A_2 показывают, что 1 М NaCl относится к термодинамически хорошему растворителю для ПДДМХ. Полученное значение ν согласуется с литературными данными для ПДДМХ в том же растворителе [4, 7, 16].

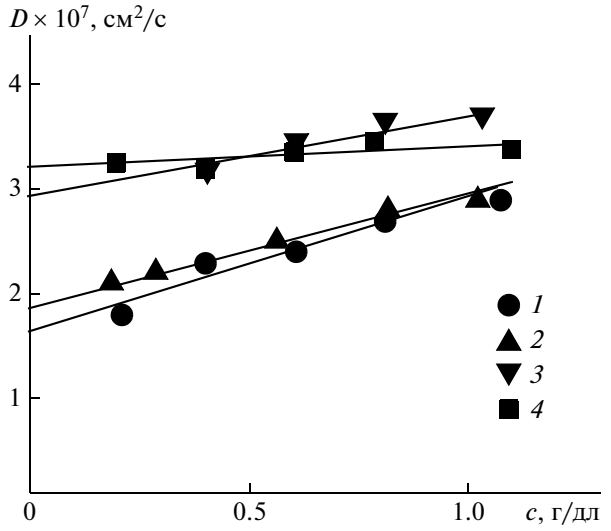


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии D для ПДДМХ 1 (*1*), 3 (*2*), 5 (*3*) и 6 (*4*) в 1 M NaCl.

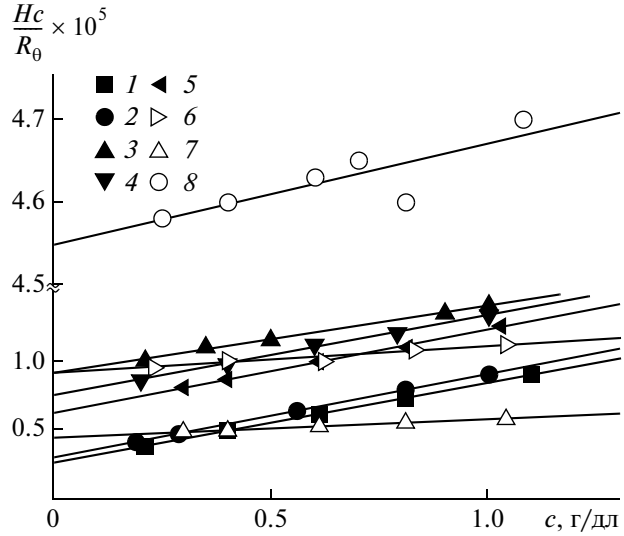


Рис. 3. Зависимость величины Hc/R_θ от концентрации растворов ПДДМХ 1 (*1*), 3 (*2*), 6 (*3*), 5 (*4*) и 4 (*5*), а также сополимеров II (*6*) и I (*7*) и IV (*8*) в 1 M NaCl.

Длину сегмента Куна A молекул ПДДМХ находили с помощью теории поступательного трения червеобразного ожерелья с учетом эффектов исключенного объема [14]

$$\eta_0 \frac{DM}{kT} = P_\infty^{-1}\left[(1-\delta)\left(1-\frac{\delta}{3}\right)\right]^{-1} M^{(1-\delta)/2} A^{(\delta-1)/2} M_L^{(\delta+1)/2} + \frac{M_L}{3\pi}\left[\ln\frac{A}{d} + 1 + \Psi(\delta)\right] \quad (5)$$

Здесь постоянная $P_\infty = 5.11$, $M_L = 5.77 \times 10^9$ Да/см – молекулярная масса единицы длины цепи для ПДДМХ, равная отношению ММ повторяющегося звена к длине его проекции на направление цепи $\lambda^{ДДМХ}$, d – гидродинамический диаметр цепи. Величину показателя $\delta = 2\nu - 1$ рассчитывали, используя экспериментально определенное значение $\nu = 0.55$. Функция $\Psi(\delta)$ табулирована в работе [18].

На рис. 4 представлена зависимость $\eta_0 DM/kT$ от $M^{0.45}$ для исследованного полимера.

Длину сегмента Куна для молекул ПДДМХ $A = 3.9$ нм рассчитывали из наклона прямой на рис. 4 в соответствии с уравнением (5). Из отсекаемого на оси ординат отрезка был определен гидродинамический диаметр цепи $d = 0.48$ нм. Полученное значение d согласуется с химической структурой молекул ПДДМХ.

Результаты изучения гидродинамических и конформационных свойств молекул ПДДМХ показывают, что в условиях, когда электростатические взаимодействия подавлены, этот полимер можно рассматривать как умеренно жесткоцепной. Повышенная по сравнению с виниловыми полимерами равновесная жесткость молекул ПДДМХ обусловлена присутствием в каждом звене пятичленного цикла, увеличивающего заторможенность вращения вокруг основной цепи [4].

Сополимеры ПДДМХ–МК относятся к числу полиамфолитов, которые содержат мономерные звенья, несущие как положительный (ДДМХ), так и отрицательный (МК) заряды в водных растворах. Молекулярные характеристики сополимеров ПДДМХ–МК определяли в воде при разной концентрации NaCl и pH.

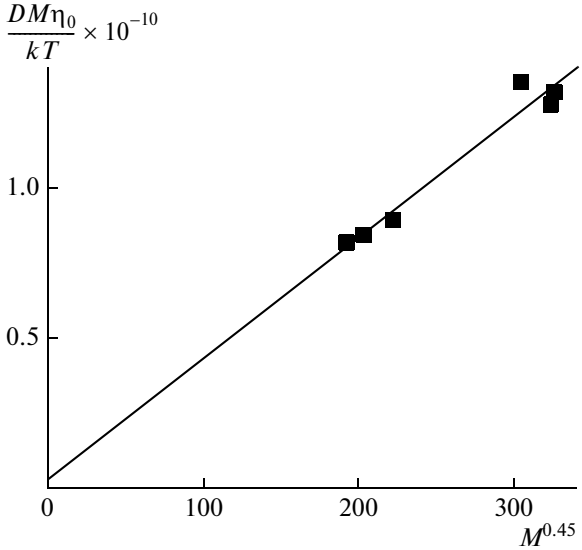


Рис. 4. Зависимость $\eta_0 DM/kT$ от $M^{0.45}$ для ПДДМХ в 1 M NaCl.

Таблица 2. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики сополимеров различного состава

Сополимер	φ, мол. %	Растворитель	$M_W \times 10^{-3}$	[η], дл/г	$D \times 10^7$, см^2/с	R_h, нм	Z	$\Delta n/\Delta c$	$A_2 \times 10^4$, мл моль/г^2
I	42	1 M NaCl	22	0.05	10.4	2.4	170	0.16	0.7
II	29	0.1 M NaCl	110	0.14	4.4	5.6	743	0.22	1.0
		1 M NaCl	–	0.10	4.6	5.3	–	–	–
		0.1 M NaOH	–	0.11	6.1	4.0			
		0.1 M NaOH + 1 M NaCl	–	0.14	5.3	4.6	–	–	–
III	22	1 M NaCl	157	0.22	3.3	7.4	990	0.19	0.6
IV	12	1 M NaCl	230	0.50	2.3	10.6	1470	0.21	0.7

Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ для сополимера II (табл. 2) в воде, 1 M NaCl, 0.1 M NaOH и в 0.1 M NaOH с добавкой 1 M NaCl показаны на рис. 5.

В воде приведенная вязкость $\eta_{пр}$ сополимера II возрастает при уменьшении концентрации раствора c. Принимая во внимание химическую структуру молекул сополимера II, можно предположить, что в водном растворе число положительных зарядов не более чем на 40% превосходит число отрицательных. Вместе с тем в кислой среде с pH 3.5 в отсутствие оснований депротонированию подвергается только часть групп COOH. Вследствие этого разность в числе положительных и отрицательных зарядов на цепи сополимера II может заметно превышать 40%. Подтверждением сказанного является то, что добавление в раствор сополимера 0.1 M NaCl приводит к линеаризации концентрационной зависимости $\eta_{пр}$. Дальнейшее увеличение содержания NaCl в растворе до 1 моль/л вызывает уменьшение характеристической вязкости сополимера [η] (рис. 5). Это свидетельствует о том, что поведение сополимера II в водно-солевых растворах является типичным для полиэлектролитов.

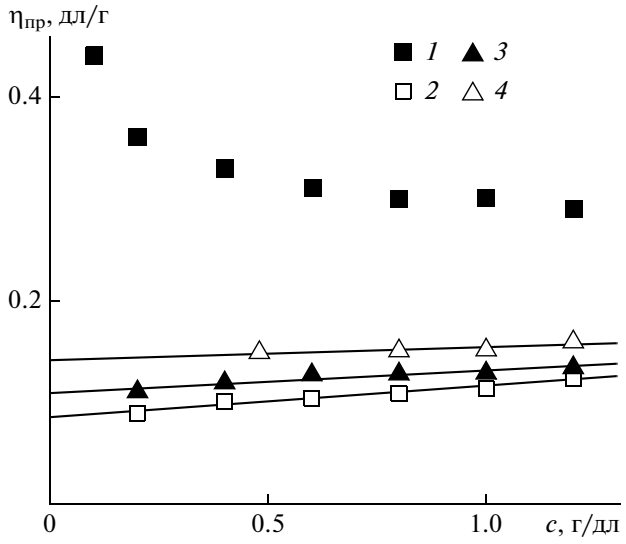


Рис. 5. Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ для сополимера II в воде (*1*), 1 M NaCl (*2*), 0.1 M NaOH (*3*) и в 0.1 M NaOH + 1 M NaCl (*4*).

Значения характеристической вязкости [η] сополимеров различного состава в 1 M NaCl представлены в табл. 2. Постоянная Хаггинса k' в пределах ошибки не меняется при изменении состава сополимеров ПДДМХ–МК, и ее среднее значение равно 0.55.

Молекулярная масса M_w всех исследованных сополимеров в 1 M NaCl была определена методом статического рассеяния света с использованием процедуры, описанной выше. Полученные значения M_w и степень полимеризации Z молекул сополимеров приведены в табл. 2. Величину M_0 мономерного звена сополимера рассчитывали по формуле $M_0 = \left(\frac{n}{n+m}\right) M_0^{\text{ДДМХ}} + \left(\frac{m}{n+m}\right) M_0^{\text{МК}}$, используя значение ММ повторяющегося звена МК, равное 116. Необходимо отметить, что исследованные сополимеры отличаются не только составом φ, но и степенью полимеризации Z (табл. 2).

Второй вириальный коэффициент A_2 для ПДДМХ–МК в 1 M NaCl заметно изменяется в зависимости от состава сополимера φ. Его значения оказались меньше, чем для ПДДМХ в том же растворителе (табл. 2).

Автокорреляционные функции рассеянного света для сополимера I приведены на рис. 1а. Функции распределения интенсивности рассеянного света, как и в случае ПДДМХ, характеризуются двумя пиками (рис. 1б). Первый, соответствующий наименьшему значению R_h, является аппаратурным, максимум второго определяет гидродинамический радиус молекул сополиме-

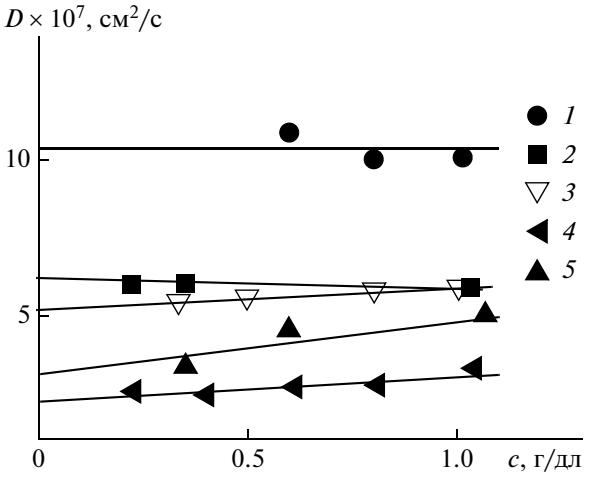


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии D для сополимеров I в 1 M NaCl (*1*), II в 0.1 M NaOH (*2*) и в 0.1 M NaOH + + 1 M NaCl (*3*), IV в 1 M NaCl (*4*) и в 0.1 M NaCl (*5*).

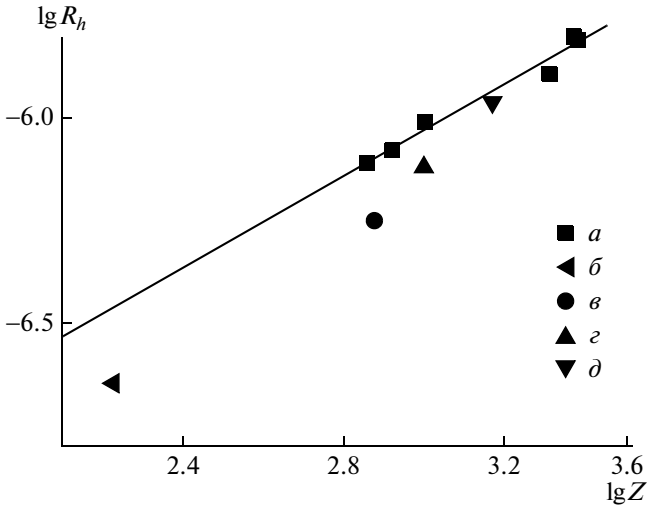


Рис. 7. Зависимость $\lg R_h$ от $\lg Z$ для ПДДМХ в 1 M NaCl (прямая). Точками указаны соответствующие значения для ПДДМХ (*а*), сополимеров I (*б*), II (*в*), III (*г*) и IV (*д*) в 1 M NaCl.

ра I. Аналогичный характер распределения по R_h или временам релаксации τ наблюдался для всех сополимеров в водно-солевых и щелочных растворителях, что позволило в соответствии с формулой (1) определить значения D. Коэффициенты поступательной диффузии молекул сополимеров D_0 получали линейной экстраполяцией концентрационных зависимостей D к бесконечному разбавлению (рис. 6, табл. 2).

Величины гидродинамического радиуса R_h молекул сополимеров, рассчитанные по формуле (2), представлены в табл. 2.

Для установления влияния состава сополимера φ на конформацию макромолекул были сопоставлены гидродинамические радиусы молекул ПДДМХ и ПДДМХ–МК, определенные в 1 M NaCl. Поскольку образцы сополимеров имеют разную степень полимеризации Z, гидродинамические радиусы сополимеров ПДДМХ–МК сравнивали с R_h для ПДДМХ с той же степенью полимеризации.

На рис. 7 приведены зависимости $\lg R_h$ от $\lg Z$ для ПДДМХ и ПДДМХ–МК. Гидродинамический радиус молекул сополимера IV практически совпадает с R_h для ПДДМХ с близким Z. При увеличении доли групп МК в составе сополимера различие в размерах молекул становится больше.

Изменение R_h макромолекул в зависимости от состава сополимера в условиях, когда электростатические взаимодействия не влияют на их гидродинамические характеристики, можно связать с разной равновесной жесткостью молекул A. Длину сегмента Куна A молекул сополимеров оценивали по выражению [19]

$$A = \frac{25}{54}\frac{D_0\eta_0[\eta]M_L}{\pi^2(A_0T)^3}(kT)^2 \qquad (6)$$

Гидродинамический инвариант A_0 для каждого из сополимеров рассчитывали по формуле (4), используя величины M_w, [η] и D_0 из табл. 2. Среднее значение $A_0 = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/К моль$^{1/3}$ совпало в пределах погрешности с A_0 для ПДДМХ. Молекулярную массу единицы длины цепи сополимера M_L вычисляли как отношение M_0 сополимера к длине проекции повторяющегося звена на направление цепи $\lambda = \frac{n}{n+m}\lambda^{\text{ДДМХ}} + \frac{m}{n+m}\lambda^{\text{МК}}$, где $\lambda^{\text{МК}} = 0.25$ нм. Рассчитанные значения длины сегмента Куна A возрастали от 2.2 до 4.1 нм от сополимера I к сополимеру IV. Таким образом, равновесная жесткость молекул сополимера IV, имеющего минимальное содержание групп МК в пределах погрешности совпадает с A исходного ПДДМХ. При увеличении в составе сополимера доли звеньев МК возрастает равновесная гибкость макромолекул.

Для изучения влияния pH среды на поведение молекул сополимеров были измерены гидродинамические характеристики сополимера II в 0.1 M NaOH. Концентрационные зависимости приведенной вязкости и коэффициента поступательной диффузии сополимера II в 0.1 M NaOH имели линейный характер (рис. 5, 6), что свидетельствует об отсутствии влияния полиэлектролитного набухания на гидродинамические характеристики молекул сополимера. Можно

предположить, что это является следствием депротонирования групп COOH в щелочной среде, которое увеличивает число отрицательных зарядов в макромолекуле, приближая его к числу положительных.

Характеристическая вязкость [η] и гидродинамический радиус R_h сополимера II в 0.1 M NaOH приведены в табл. 2. Добавление в раствор сополимера NaCl до концентрации 1 моль/л вызвало увеличение значений [η] и R_h (табл. 2). Принимая во внимание, что $R_h \sim \sqrt[3]{[\eta]}$, можно отметить не только качественное, но и количественное соответствие в изменении этих величин.

Теория молекулярных свойств полиамфолитов показывает, что для гидродинамического радиуса их макромолекул R_h справедливо соотношение [20–22]

$$R_h^2 \sim 1 + \frac{4}{3}\frac{N^{1/2}}{A^3}\left[A_2 + \frac{(p-n)^2}{2c_0} - \frac{l_B^{3/2}\pi^{1/2}(p+n)^2}{2\sqrt{2c_0}}\right], \quad (7)$$

где l_B – длина Бьеррума, p и n – доля положительно и отрицательно заряженных звеньев в цепи, c_0 – концентрация противоионов в растворе, N – число сегментов Куна в цепи. Второй вириальный коэффициент A_2 описывает влияние на размеры молекул объемных взаимодействий в отсутствие электростатических. Второе слагаемое в квадратных скобках уравнения (7) учитывает полиэлектролитный вклад, обусловленный электростатическим отталкиванием между одноименно заряженными группами, а третье – полиамфолитный, связанный с притяжением разноименно заряженных групп в цепи.

Можно предположить, что близкие значения мольных долей отрицательно и положительно заряженных звеньев в молекулах сополимера II в 0.1 M NaOH существенно уменьшают роль полиэлектролитного набухания. При этом притяжение между разноименно заряженными группами цепи, которое приводит к уменьшению размеров молекул сополимера по сравнению с R_h в условиях, когда электростатические взаимодействия в цепи подавлены, оказывается определяющим. Введение 1 M NaCl в раствор сополимера II в 0.1 M NaOH обеспечивает экранирование притяжения между разноименно заряженными группами, что является причиной роста размеров молекул сополимера. Таким образом, в щелочной среде поведение молекул сополимера II практически соответствует электронейтральным полиамфолитам, для которых характерно увеличение размеров молекул при возрастании ионной силы раствора [1, 23].

В работах [24, 25] было установлено, что комплексы, образованные молекулами полиэлектролитов и ионами противоположно заряженных ПАВ, могут растворяться в органических растворителях. Для исследования молекулярных свойств комплексов полиамфолит–ПАВ в слабо полярных органических растворителях из сополимера II замещением хлорид-анионов на додецилсульфат-анионы был синтезирован ПЭК.

Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ ПЭК в хлороформе описывалась прямой линией, экстраполяция которой к бесконечному разбавлению позволила определить характеристическую вязкость ПЭК [η] = 0.07 дл/г. Линейность зависимости $\eta_{пр}$ от c свидетельствует об отсутствии эффекта полиэлектролитного набухания молекул комплекса в хлороформе. Величина постоянной Хаггинса для ПЭК оказалась равной 0.7, что может свидетельствовать об относительно невысоком термодинамическом качестве хлороформа как растворителя для комплекса.

Размер молекул ПЭК определяли методом динамического рассеяния света. Функции распределения интенсивности рассеянного света по временам релаксации τ характеризовались одним пиком. Коэффициент поступательной диффузии D рассчитывали из наклона зависимости обратного времени релаксации от квадрата вектора рассеяния **q**. Значения D слабо возрастают при уменьшении концентрации раствора. За коэффициент диффузии молекул ПЭК $D_0 = 6.8 \times 10^{-7}$ см^2/с было принято значение, полученное линейной экстраполяцией концентрационной зависимости к бесконечному разбавлению.

Гидродинамический радиус молекул комплекса R_h = 6.4 нм, рассчитанный по уравнению (2), оказался больше, чем для исходного сополимера II в 1 M NaCl (табл. 2).

Чтобы ответить на вопрос о возможных причинах увеличения размера молекул сополимера при присоединении к ним додецилсульфат-анионов, были оценены молекулярная масса и степень полимеризации молекул комплекса. Молекулярную массу $M_{D\eta} = 2.6 \times 10^5$ комплекса рассчитывали по формуле (4), используя значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.0 \times \times 10^{-10}$ эрг/К моль$^{1/3}$, определенное для сополимера II. Степень полимеризации $Z = 867$ вычисляли как отношение $M_{D\eta}$ к молекулярной массе мономерного звена комплекса M_0 = 300. Полученное значение Z оказалось близким к Z для исходного сополимера II. Это указывает на то, что в хлороформе молекулы ПЭК ведут себя как индивидуальные соединения, не образуют ассоциаты и не распадаются на отдельные компоненты.

Равновесная жесткость молекул ПЭК A = = 3.1 нм, рассчитанная по формуле (6), оказалась выше соответствующего значения A = 2.6 нм для сополимера II в 1 M NaCl. Причиной этого могут

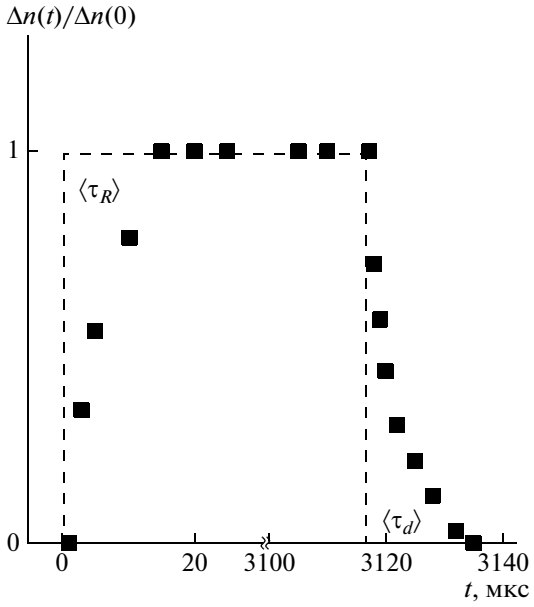


Рис. 8. Временные зависимости приведенного двойного лучепреломления $\Delta n(t)/\Delta n(0)$ при включении и выключении импульса электрического поля прямоугольной формы для ПЭК ($c = 0.39$ г/дл).

быть стерические взаимодействия между алифатическими цепочками додецилсульфат-анионов, которые приводят к увеличению заторможенности вращения вокруг связей основной цепи [24].

Растворимость комплекса в хлороформе позволяет использовать метод электрического ДЛП для анализа ориентационной динамики макромолекул и определения их электрооптических характеристик.

На рис. 8 показаны временные зависимости ДЛП для ПЭК в хлороформе при включении и выключении импульса электрического поля прямоугольной формы. Времена установления $\langle\tau_R\rangle$ и спада $\langle\tau_d\rangle$ электрического ДЛП рассчитывали из площади, ограничиваемой соответствующей кривой. Полученные значения $\langle\tau_R\rangle$ и $\langle\tau_d\rangle$ при различных концентрациях раствора практически совпадали друг с другом. Это показывает, что электрическое ДЛП в растворах ПЭК в хлороформе обусловлено ориентацией макромолекул за счет наведенного дипольного момента, который возникает вследствие смещения ионов ПАВ относительно своего равновесного положения под действием электрического поля. Аналогичный механизм возникновения электрического ДЛП был обнаружен ранее для растворимых в слабо полярных органических растворителях полиэлектролитных комплексов, образованных линейными и спиральными полиэлектролитами и ионами противоположно заряженных ПАВ [24, 25].

Постоянную Керра ПЭК в хлороформе $K = -(9 \pm 1) \times 10^{-10}$ см^5/г (статВ)^2 рассчитывали из разности наклонов зависимости равновесного двойного лучепреломления от квадрата напряженности электрического поля для раствора и растворителя. Отрицательный знак K свидетельствует о том, что алифатические цепочки додецилсульфат-анионов увеличивают оптическую поляризуемость молекул комплекса в нормальном к основной цепи направлении.

Таким образом, исследования молекулярных характеристик ПЭК показали, что присоединение к молекулам сополимера II анионов додецилсульфата обеспечивает растворимость комплекса в слабо полярном органическом растворителе на молекулярном уровне. Включение додецилсульфат-анионов в состав молекул вызывает возрастание равновесной жесткости цепи ПЭК по сравнению с таковой у исходного сополимера. ЭДЛ в растворах комплекса в хлороформе обусловлено ориентацией оптически анизотропных молекул за счет наведенного дипольного момента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kudaibergenov S., Jaeger W., Laschewsky A.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 201. P. 157.
2. *Bohrisch J., Eisenbach C., Jaeger W., Mori H., Muller A., Schaller C., Traser S., Wittmeyer P.* // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 165. P. 1.
3. *Thunemann A., Muller M., Dautzenberg H., Joanny J.-F., Luwen H.* // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 166. P. 113.
4. *Wandrey C., Hermindez-Barajas J., Hunkeler D.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 145. P. 125.
5. *Wandrey C.* // Polym. News. 1998. V. 23. № 4. P. 123.
6. *Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
7. *Dautzenberg H., Gornitz E., Jaeger W.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 8. P. 1561.
8. *Один А.П., Александрова В.А., Лебедев А.В., Топчиев Д.А., Котлярова Е.Б., Шевченко В.А.* // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1995. № 5. С. 265.
9. *Власов П.С., Черный С.Н., Домнина Н.С.* // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 7. С. 1148.
10. *Pont L.-A., Marcilla R., Meatza I., Grande H., Mecerreyes D.* // J. Power Sources. 2009. V. 188. № 2. P. 558.
11. *Thunemann A.F., Sander K., Jaeger W., Dimova R.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 13. P. 5099.
12. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. М.: Мир, 1978.
13. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
14. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

15. *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.

16. *Timofeeva G.L., Pavlova S.A, Wandrey C., Jaeger W., Linow K.J., Gornitz E.* // Acta Polymerica. 1990. V. 41. № 9. P. 479.

17. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

18. *Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.

19. *Лезов А.В., Полушина Г.Е., Лезов А.А., Пышкина О.А., Коровин А.Н., Сергеев В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 7. С. 1075.

20. *Higgs P., Joanny J.-F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1543.

21. *Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 125.

22. *Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.

23. *Thomas D.B., Vasilieva Yu.A., Armentrout R.S., McCormick C.L.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9710.

24. *Лезов А.В., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Шу Я.М., Зезин А.Б., Макнайт В.Д., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1910.

25. *Полушина Г.Е., Лысенко Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 807.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 189–197

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:547.128.1

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНОТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ $R^FOCH_2Si(OR^F)_3$[1]

© 2011 г. Е. Ю. Ладилина, Т. С. Любова, В. В. Семёнов, А. Ю. Долгоносова, М. А. Батенькин

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 19.05.2010 г.
Принята в печать 15.09.2010 г.

Гидролиз трифункциональных алкоксисиланов $R^FOCH_2Si(OR^F)_3$, где $R^F = CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CF_3$, $CH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, в мягких условиях под действием влаги воздуха в присутствии 3-аминопропилтриэтоксисилана приводит к образованию новых лестничных полимерных силоксанов, строение которых подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H, ГПХ, ТГА и АСМ. Полимерные покрытия, получаемые на их основе, являются низкоэнергетическими и гидрофобными. Общая поверхностная энергия и полярность поверхности полисилоксановых пленок уменьшаются, а гидрофобность возрастает с увеличением длины фторорганического заместителя у кремния.

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых защитных антиотражающих покрытий для оптических линз, лазерных кристаллов, элементов оптических интегральных схем [1–6]. Подобные материалы должны иметь относительно низкий показатель преломления (менее 1.4), обладать прозрачностью в широком диапазоне длины волн и гидрофобностью. Для получения таких покрытий активно используют фторсодержащие кремнийорганические мономеры, олигомеры и полимеры [3–6]. И это не случайно, ведь фторсилоксаны характеризуются высокой термостойкостью, гидрофобностью, низкой поверхностной энергией [7].

В последнее время усилия многих исследователей направлены на разработку методов формирования защитных полимерных покрытий с низкими показателями преломления непосредственно на защищаемых поверхностях (оптических линзах, экранах дисплеев, волноводах и т.д.). В таких покрытиях в отличие от фторопластовых обязательно присутствуют функциональные группы, способные эффективно взаимодействовать с поверхностью. Некоторые авторы используют растворы олигомеров (кремнийсодержащих и органических), образующих полимер при облучении УФ-светом и нагревании тонкой пленки композиции [5]. Материал покрытия содержит уретановые и сложноэфирные функциональные группы, способные эффективно взаимодействовать с поверхностью подложки. Другие авторы для получения покрытий используют раствор, содержащий катализатор, триалкоксисилан с фторсодержащими заместителями и полисилоксан, полученный путем частичного гидролиза тетраалкоксисилана [6]. Взаимодействие с поверхностью в данном случае осуществляется за счет групп Si–O–H, образующихся при гидролизе алкоксисиланов. Во всех описанных выше случаях требуется предварительный синтез олиго- и полисилоксанов, являющихся компонентами смеси, применяемых для защитных покрытий. Другой способ предусматривает использование для таких целей геля, полученного согидролизом тетраалкоксисилана и органотриалкоксисиланов, содержащих негидролизуемый фторорганический заместитель [7].

Ранее нами было показано, что прозрачные полисилоксановые пленки непосредственно на поверхности кварца и стекла могут быть получены более простым способом: гидролизом под действием влаги воздуха фторсодержащих диалкоксисиланов при использовании кремнийорганического амина в качестве нуклеофильного катализатора [8]. Происходящие при этом реакции исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, доказано образование интермедиатов с пентакоординированным атомом кремния. Также нами было установлено [9], что фторсодержащие полисилоксановые покрытия, прозрачные в широком диапазоне длины волн, могут быть

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00771 и 10-03-90006-Бел-а) и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы" (госконтракт 16.740.11.0015).

E-mail: llena@iomc.ras.ru (Ладилина Елена Юрьевна).

сформированы непосредственно на поверхности подложки гидролизом и поликонденсацией органотриалкоксисилана, имеющего одну негидролизуемую связь Si–C без предварительного получения из него геля. Однако нами не были охарактеризованы строение и свойства образующегося полимера. Как известно, значительную помощь в его установлении может оказать изучение поверхностных энергетических характеристик покрытий [10]. Поэтому цель настоящей работы – синтез и исследование поверхностных свойств фторкремнийорганических полимеров на основе органотриалкоксисиланов $R^FOCH_2Si(OR^F)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Фторированные спирты использовали без дополнительной очистки. γ-Аминопропилтриэтоксилан (**АПТЭС**) производства Открытого акционерного общества "Алтайхимпром" (Алтайский край, г. Яровое) перегоняли при пониженном давлении, выделяя фракцию, содержащую только γ-изомер.

Методы исследования

ИК-спектры соединений в виде жидких пленок между пластинами KBr, а также ИК-спектры твердых пленок, сформированных на пластинах KBr, записывали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на приборе "Bruker Avance DPX-200" (200 МГц) при 25°C, внутренний стандарт Me_4Si. Поверхность пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе "Solver-P47". Синтезированные соединения анализировали на газовом хроматографе "Цвет-530" на колонке из нержавеющей стали 0.3 × 200 см, 5% SE-30 на твердом носителе Chromaton N-Super. ММР определяли на хроматографе "Knauer Smartline" с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300 × 7.8 мм), детектор – рефрактометрический. Подвижной фазой служил ТГФ, скорость потока 2 мл/мин. Калибровку проводили с использованием ПС-стандартов с $M = (3.42 \times \times 10^3) - (2.57 \times 10^6)$. Термогравиметрический анализ выполняли на приборе "Perkin Elmer Puris 6 TGA".

При определении краевого угла 1 мкл тестовой жидкости наносили на стеклянную пластинку с покрытием, помещенную в закрывающуюся кювету. При определении краевого угла для воды кювету заполняли небольшим количеством дистиллированной воды для создания равновесия жидкость–пар. При помощи горизонтального микроскопа МБС-2 с окуляром, снабженным измерительной шкалой, находили геометрические размеры капли (высоту h и хорду профиля l), с использованием которых по формуле $\theta = 2\mathrm{arctg}(2h/l)$ рассчитывали значение краевого угла смачивания. Измерения проводили на покрытиях, выдержанных в течение недели, через 10 с, 15 и 30 мин после нанесения капли тестовой жидкости. Каждое значение контактного угла, приведенное в таблице, является средним из 30 капель на трех параллельно полученных полимерных образцах.

Синтез мономеров

2,2,2-Трифторэтоксиметил-*трис*-(2,2,2-трифторэтокси)силан (1). К трифторэтилату натрия, полученному из 43.48 г (0.435 моля) трифторэтилового спирта и 9.60 г (0.400 моля) гидрида натрия в 50 мл ТГФ, прикапывали при перемешивании 16.60 г (0.090 моля) хлорметилтрихлорсилана. Реакционную смесь нагревали в течение 1 ч при 70°C. Осадок NaCl отделяли фильтрованием и промывали гексаном. Из фильтрата удаляли растворитель. Остаток перегоняли при пониженном давлении. Выделили 20.96 г (53%) соединения 1. $T_{кип}$ = 52°C/20 мм рт. ст.

Найдено, %:	C 25.12;	H 2.83.
Для $C_9H_{10}O_4SiF_{12}$		
вычислено, %:	C 24.67;	H 2.30.

n_D^{20} = 1.3184. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2970, 2904, 2825, 1463, 1424 (C–H), 1293 (CF_3), 1209 (C–O–C), 1124 (Si–O–C), 960, 876, 830 (OCH_2CF_3), 810 (CH_2–Si). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ,м.д.): 3.59 (с, 2H, $-CH_2Si-$); 3.81 (к, 2H, $-CH_2OC$); 4.18 (к, 6H, $-SiOCH_2-$).

2,2,3,3,3-Пентафторпропоксиметил-*трис*-(2,2,3,3,3-пентафторпропокси)силан (2) синтезировали аналогичным способом из 4.80 г (0.200 моля) гидрида натрия, 12.95 г (0.086 моля) 2,2,3,3,3-пентафторпропанола и 3.92 г (0.021 моля) хлорметилтрихлорсилана. Выделили 7.74 г (57%) соединения 2. $T_{кип}$ = 61–65°C/1 мм рт. ст.

Найдено, %:	C 24.46;	H 1.68.
Для $C_{13}H_{10}O_4SiF_{20}$		
вычислено, %:	C 25.43;	H 1.95.

n_D^{20} = 1.3128. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2959, 2904, 1465, 1440, 1414, 1376 (C–H), 1357, 1310, 1204, 1140 (C–F, C–O–C, Si–CH_2), 1100, 1033 (Si–O–C), 958, 936, 902, 875, 820 ($OCH_2CF_2CF_3$), 775 (Si–CH_2). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ_H, м.д. , J, Гц): 3.55 (с, 2H, $-CH_2Si-$); 3.88 (т, 2H, $-CF_2C\underline{H_2}OCH_2-$, $^3J_{H,F}$ = 12.8); 4.26 (т, 6H, $-SiOCH_2CF_2-$, $^3J_{H,F}$ = = 12.8). Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2CO$, δ_F, м.д.):

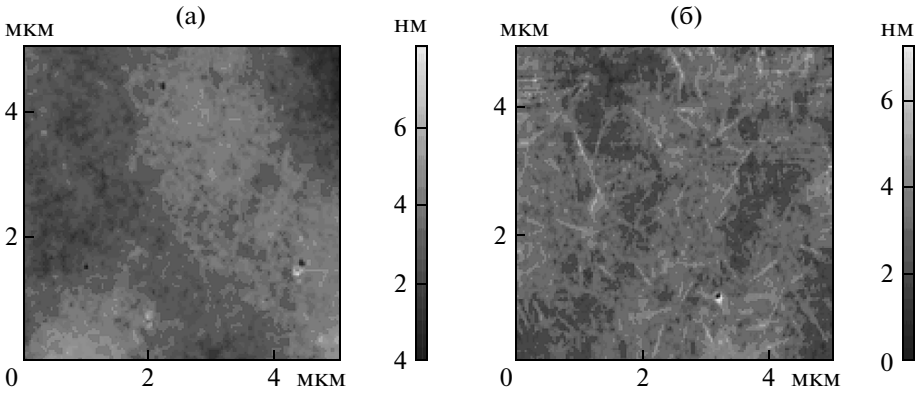


Рис. 1. АСМ-изображение силоксановой пленки, полученной из соединения 3 без использования катализатора до (а) и после нагревания (б).

–84.29 (м, 12 F, 4 (CF_3–)), –124.44 (уш.с., 6 F, 3 (–CF_2CH_2OSi–)), –126.45 (уш.с., 2 F, –$CF_2CH_2OCH_2$–).

2,2,3,3,4,4,4-Гептафторбутоксиметил-*трис*-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутокси)силан (3) получали аналогичным способом из 2.14 г (0.089 моля) гидрида натрия, 17.80 г (0.089 моля) 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола и 4.07 г (0.022 моля) хлорметилтрихлорсилана. Выделили 5.48 г (30%) соединения 3 с $T_{кип}$ = 95°C/1 мм рт. ст.

Найдено, %:	C 24.38;	H 1.60.
Для $C_{17}H_{10}O_4SiF_{28}$		
вычислено, %:	C 24.36;	H 1.20.

n_D^{20} = 1.3190. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 2953, 2903, 2852, 1350 (C–H), 1230, 1179, 1123 (C–F), 1093 (Si–O–C), 1017, 964, 926, 908, 875, 759, 737 ($OCH_2(CF_2)_2CF_3$). Спектр ЯМР ^1H ($(CD_3)_2CO$, δ_H, м.д., *J*, Гц): 3.52 (с, 2H, –CH_2Si–), 4.12 (т, 8H, 3 –CF_2CH_2OSi–, –$CH_2OC\underline{H}_2CF_2$–, $^3J_{H,F}$ = 14.6). Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2CO$, δ_F, м.д.): –84.29 (м, 12 F 4 ($C\underline{F}_3$–)), –121.54 (м, 2 F, –$CF_2CH_2OCH_2$–), –123.42 (м, 6 F, 3 (–CF_2CH_2OSi–)), –128.47 (уш.с., 8 F, 4 (–$C\underline{F}_2CF_3$).

2,2,3,3,4,4,5,5,5-Нонафторпентоксиксиметил-*трис*-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентокси)силан (4) синтезировали как описано выше из 2.40 г (0.100 моля) гидрида натрия, 24.76 г (0.100 моля) 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанола и 4.51 г (0.025 моля) хлорметилтрихлорсилана. Выделили 4.26 г (16%) соединения с $T_{кип}$ = 121°C/1 мм рт. ст. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 2956, 2904, 2853, 1464, 1442, (C–H), 1361, 1316 (CF), 1237 (C–F, C–O–C), 1136 (C–F, Si–O–C), 980, 960, 883, 863, 750, 737 ($OCH_2(CF_2)_3CF_3$). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ_H, м.д.): 3.51, 3.57 (оба с, 2H, –CH_2Si–), 3.92 (м, 2H, –$CF_2C\underline{H}_2OCH_2$–), 4.31 (м, 6H, –$SiOCH_2CF_2$–).

Образцы полимерных покрытий получали из композиций на основе алкоксисиланов 1–4 с добавлением АПТЭС в гексафторизопропиловом спирте (20 мас. % по алкоксисилану) на подложках из силикатного стекла методом полива. Золь-фракции пленок полимеров экстрагировали диэтиловым эфиром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Четыре новых алкоксисилана с фторорганическими заместителями у атома кремния 1–4 синтезированы по реакции алкоголятов соответствующих фторсодержащих спиртов с хлорметилтрихлорсиланом:

$$4R^FONa + ClCH_2SiCl_3 \xrightarrow{ТГФ} \longrightarrow R^FOCH_2Si(OR^F)_3 + 4NaCl,$$

где R^F = CH_2CF_3 (1), $CH_2CF_2CF_3$ (2), $CH_2CF_2CF_2CF_3$ (3) и $CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ (4).

Они представляют собой бесцветные прозрачные жидкости. Каждое из соединений имеет у атома кремния три группы R^FO, легко гидролизуемые влагой воздуха, и одну группу, связанную с кремнием через метиленовый мостик, которая устойчива к такому гидролизу. Производные этого типа являются мономерами для золь-гель-полимеризации. На их основе возможно образование гидрофобных фторсилоксановых полимеров, перспективных в плане использования их в качестве светоотражающих и защитных покрытий лазерных кристаллов.

Методом полива без использования растворителя и катализатора из соединений 2–4 через 1–2 суток удается получить твердые пленки толщиной 30–50 мкм с неровной поверхностью, а из соединения 1 – через 1 ч гладкие пленки, растрескивающиеся в течение следующих 24 ч. На рис. 1 приведено АСМ-изображение силоксановой пленки, полученной в этих условиях из соедине-

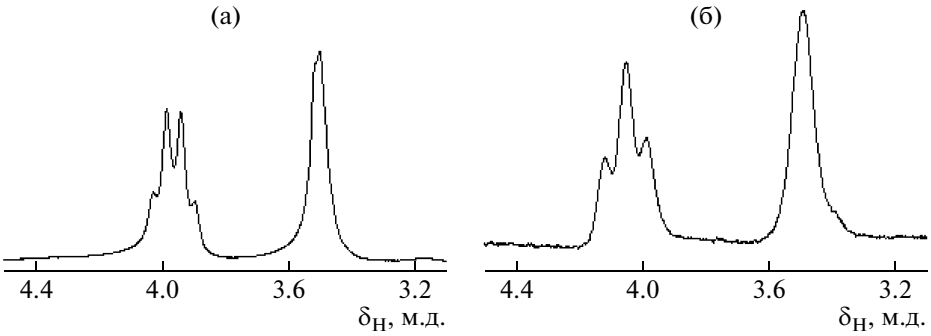


Рис. 2. ПМР-спектр полимеров 1б (а) и 2а (б) (раствор в $(CD_3)_2C{=}O$).

ния 3. Как видно на рис. 1а, крупные неоднородности на пленках отсутствуют. Но при нагревании до 100°C в течение 30 мин происходит дальнейшее структурирование полисилоксана. При этом образуются слоистые и волокнистые структуры, хаотично расположенные внутри пленки, что отражается в изменении рельефа поверхности (рис. 1б). Существенное изменение поверхности пленок и их растрескивание могут быть связаны с малой глубиной протекания процессов гидролиза алкоксисиланов и конденсации образующихся силанолов при комнатной температуре в отсутствие катализатора. Последующие более глубокие процессы, происходящие при нагревании, приводят к формированию разветвленных сшитых высокомолекулярных полимеров. Об этом свидетельствует невысокое (за исключением соединения 2) содержание золь-фракции в пленках: 17, 66, 13 и 11% для алкоксисиланов 1, 2, 3 и 4 соответственно. Из растворов соединений 3 и 4 в гексафторизопропаноле возможно получить тонкие (5–10 мкм) пленки. Время их структурирования составляет 20–25 ч. Для его сокращения в качестве нуклеофильного катализатора использовали АПТЭС, который образует с фторорганоалкоксисиланами комплексы $R^FOCH_2(R^FO)_3Si \leftarrow NH_2R$ с пентакоординированным атомом кремния [8], которые более чувствительны к воздействию другого нуклеофила (молекулы воды или силанола), чем исходный фторалкоксисилан. Эти комплексы растворимы в исходных мономерах. Следовательно, кремнийорганический амин может быть использован в качестве нуклеофильного катализатора гидролиза соединений 1–4. Немаловажно также, что композиции с его добавкой могут храниться длительное время, поскольку он значительно менее гигроскопичен, чем тетраалкиламмонийфториды, часто применяемые для нуклеофильного катализа. Также АПТЭС благодаря участию его этокси-групп в гидролизе не привносит в образующийся полимер большого количества алкильных фрагментов со связями C–H, что важно для достижения большой области пропускания покрытий на основе соединений 1–4. Добавка АПТЭС в очень небольшом количестве (мольное соотношение 50 : 1) приводит к отверждению пленок в течение 5 мин. Только с использованием катализатора оказалось возможным получение пленок и на основе соединения 1.

Отвержденные на воздухе при комнатной температуре покрытия, полученные из композиций, содержащих алкоксисиланы 1–4, АПТЭС и растворитель, представляют собой органофторсилоксановые полимеры, полностью или почти полностью растворимые в апротонных *n*-донорных растворителях. Физико-химические свойства изучали на двух типах продуктов, полученных в результате золь-гель-полимеризации при мольном соотношении мономер : АПТЭС, равном 20 : 1 (полимеры 1а, 2а, 3а и 4а) и 50 : 1 (полимеры 1б, 2б, 3б и 4б). В отличие от силоксанов, полученных на основе мономеров 1–4 без катализатора, из композиций, содержащих АПТЭС, образуются преимущественно растворимые полимеры.

Образец	1а	1б	2а	2б	3а	3б	4а	4б
Растворимая фракция, %	100	100	96	95	81	68	54	42

Их анализ методом ПМР-спектроскопии показал (рис. 2), что соотношение интегральной интенсивности сигналов атомов водорода, входящих в состав фторированных алкокси-групп R^FO- (квадруплет для CF_3CH_2O- и триплет для остальных в области 3.9–4.2 м.д.) и метиленовых фрагментов у атомов кремния $-CH_2Si-$ (синглет около 3.5 м.д.), составляет 1 : 1 для всех исследованных полимеров. Это означает, что в их состав входят только силсесквиоксановые звенья $R^FOCH_2SiO_{1.5}$. На примере элементного анализа полимера 3а, имеющего и некоторое количество нерастворимой фракции, видно, что содержание

фтора и кремния в нем также соответствует формуле $R^FOCH_2SiO_{1.5}$.

Найдено, %:	Si 11.44;	F 49.73.
Для $C_5H_4O_{2.5}SiF_7$		
вычислено, %:	Si 10.57;	F 50.06.

Следовательно, гидролиз тонкого слоя мономера влагой воздуха в присутствии АПТЭС протекает до глубокой степени превращения, и гидролизуемые алкоксигруппы у атома кремния в материале покрытия практически отсутствуют.

В ИК-спектрах полимеров почти полностью отсутствуют колебания связей O–H в области 3600–3200 $см^{-1}$. Однако исследование методом ГПХ состава растворимой фракции полисилоксанов с течением времени на примере полимеров 1а, 2а, 3а и 4а показало, что при гидролизе влагой воздуха из алкоксисиланов 1–4 очень быстро образуются фрагменты сесквиоксановой структуры $[R^FOCH_2SiO_{1.5}]_n$, где n = 8–10. Затем при хранении полимеров количество растворимой фракции в них не уменьшается, но в ней увеличивается относительное содержание высокомолекулярного полимера (табл. 1). Это может быть связано только с наличием в полисилоксанах небольшого количества концевых гидроксильных групп, благодаря которым и происходит дальнейшая поликонденсация, приводящая к росту полимерной цепи. Также способствует этому присутствие в полимере аминопропилсилильного фрагмента АПТЭС, выполняющего роль катализатора конденсации.

Поскольку низкомолекулярные фракции полисилоксанов имеют ММ, сопоставимую с ММ индивидуальных октаэдральных (а в случае соединения 1 и декаэдральных) силсесквиоксанов, мы предприняли попытку обнаружить эти соединения в составе полимеров 1а–4а и 1б–4б. Из литературы известно [11, 12], что циклические олигоорганосилсесквиоксаны обладают высокой летучестью и испаряются, не давая остатка. По данным ТГА, для всех исследуемых полимеров разложение на воздухе начинается при температуре около 240°C и при несколько более высокой – в атмосфере азота (окончание деструкции для всех полимеров происходит при 500°C на воздухе и >500°C в атмосфере азота). На всех кривых не наблюдается стадии, связанной с выбросом вещества в диапазоне 25–220°C, и у всех пленок после разложения имеется остаток SiO_2, количество которого соответствует предполагаемому составу полимера. Из этого следует, что легколетучие органосилсесквиоксаны в материале пленок отсутствуют.

Микроструктура поверхности покрытий, сформированных методом полива на силикатных стеклах из растворов мономеров 1–4 в гексафторизопропиловом спирте с добавкой АПТЭС, изучена методом АСМ. Как известно, покрытия на основе индивидуальных силсесквиоксанов $(R^FSiO_{1.5})_8$ создают очень неровную поверхность при различных заместителях у атома кремния, в том числе и γ-трифторпропильных, имеющих небольшой размер: среднеарифметическая шероховатость R_a составляет 20 нм [12], а среднегеометрическая шероховатость RMS может достигать 3–4 мкм [11]. На рис. 3 приведены АСМ-изображения для некоторых полимеров. Видно, что пленки не пористые, их поверхность достаточно гладкая, высота рельефа не превышает 5 нм. Величина среднеарифметической шероховатости R_a составляет всего 0.43 нм для полимера 1а и убывает с увеличением длины фторированного заместителя у атома кремния. После нагревания морфология поверхности пленок не меняется. Столь высокая однородность поверхности покрытий, а также хорошая растворимость полисилоксанов при достаточно больших значениях их ММ позволяют предположить, что полимеры 1а–4а и 1б–4б образованы полиорганосилсесквиоксанами в основном лестничного строения. Нерастворимые фракции, вероятно, состоят из сшитых разветвленных полиорганосилсесквиоксанов. Причем макромолекулы, скорее всего, ориентированы параллельно подложке, поскольку только в этом случае мы можем заметить уменьшение шероховатости покрытий при увеличении длины заместителей у кремния, что обычно не наблюдается.

Таблица 1. Значения ММ полимеров после выдержки в твердой фазе*

Полимер	n_l^{**}, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1 сутки				
1а	95	2.4/420	2.1/310	1.1/1.4
2а	97	2.3/530	2.0/370	1.1/1.4
3а	100	2.6/–	2.2/–	1.1/–
4а	100	2.1/–	1.7/–	1.2/–
6 суток				
1а	54	2.1/560	1.9/330	1.1/1.7
2а	32	2.2/650	1.9/390	1.2/1.7
3а	93	2.4/540	2.2/310	1.1/1.8
4а	10	1.9/9.7	1.6/9.5	1.2/1.0

* В числителе – для низкомолекулярной фракции, в знаменателе – высокомолекулярной.

** n_l – содержание низкомолекулярной фракции, %.

Таким образом, можно предположить, что в процессе гидролитической поликонденсации трифункциональных мономеров 1–4 в тонком слое влагой воздуха при катализе кремнийорга-

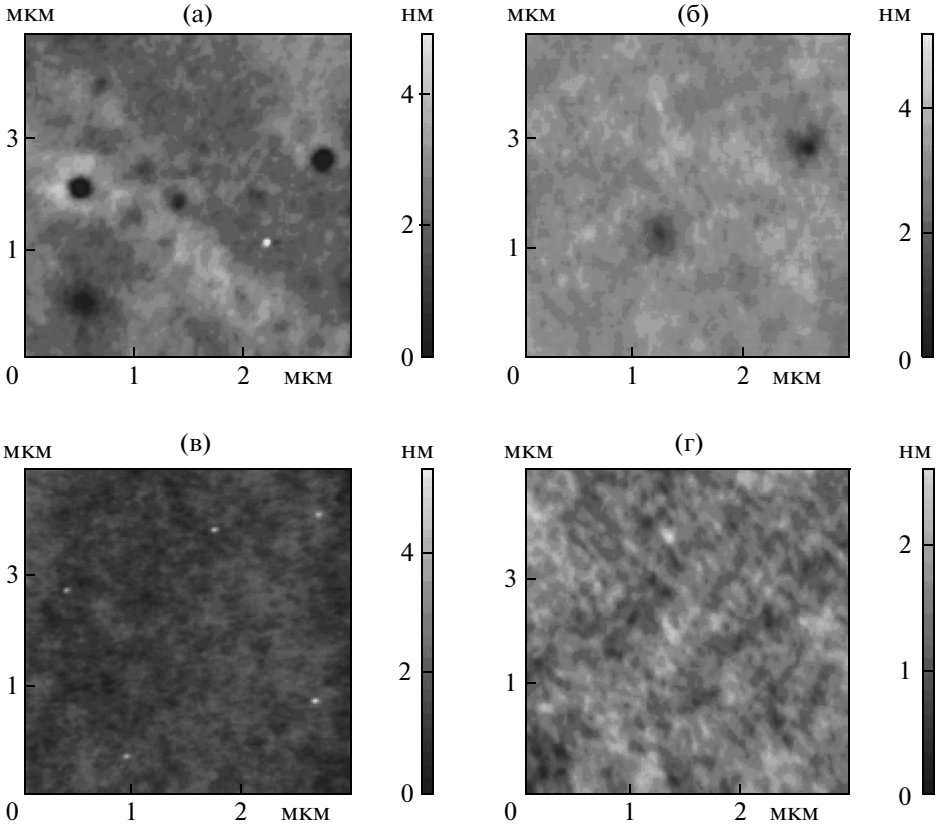
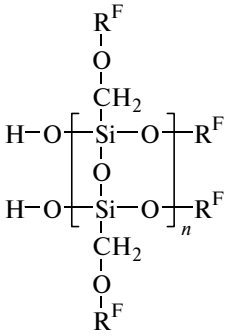


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленок полимеров 1а (а), 2а (б), 3а (в) и 4а (г). R_a = 0.43 (а), 0.27 (б), 0.30 (в) и 0.22 (г); RMS = 0.56 (а, в), 0.37 (б) и 0.28 нм (г).

ническим амином образуются полимерные фторорганосилсесквиоксаны. Совокупность имеющихся данных ПМР, ИК-спектроскопии, АСМ, ГПХ и ТГА свидетельствуют в пользу образования полимеров, возможно, не идеальной, но лестничной структуры:



(n = 4–5 для низкомолекулярной фракции и 600–1500 для высокомолекулярной).

Важная характеристика полимерных покрытий – их свободная поверхностная энергия, отражающая химическую природу пленкообразователя. Очень простым в исполнении является метод определения поверхностной энергии полимеров, основанный на измерении краевого угла смачивания исследуемой поверхности тестовыми жидкостями с последующей математической обработкой полученных данных. В общем случае свободная поверхностная энергия – это сумма составляющих, обусловленных силами различной природы [13].

Известно [13, 14], что для низкоэнергетических фторорганических полимеров преобладают дисперсионные взаимодействия. Поскольку полученные нами полиорганосилсесквиоксаны содержат основный катализатор, имеющий положительный заряд на азоте вследствие его координации на атоме кремния, а фторорганические заместители содержат эфирные группы, не исключается возникновение водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий. Для случаев, когда возможны как дисперсионные, так и полярные взаимодействия, наиболее достоверные результаты при оценке свободной поверхностной энергии полимеров дает использование уравнения Оуэнса–Вендта [10, 15], которое связывает экспериментально определенный краевой угол смачивания и энергетические характеристики жидкости и твердого тела следующим образом:

$$\frac{(1+\cos(\theta))\gamma_{lv}}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_l^p)^{1/2}/(\gamma_l^d)^{1/2} \qquad (1)$$

Таблица 2. Значения краевых углов смачивания для тестовых жидкостей

Полимер	Значения краевых углов смачивания, град				
	вода	гексадекан	додекан	этиленгликоль	этилцеллозольв
1а	90.5*	59	50	79	–
1б	92.5	60.5	57	83.5	–
2а	102	69	62	92	58
2б	104	67	61	88.5	60
3а	105.5**	73	67	97	66.5**
3б	106	71.5	64	97.5	70
4а	104	72.5	64	92.5	66
4б	105	70	69	96	64

* Через 30 и ** 15 мин после нанесения.

Здесь θ – краевой угол смачивания, γ_{lv} – свободная энергия жидкости на границе с насыщенным паром, а γ_l^d,γ_l^p и γ_s^d,γ_s^p – дисперсионные и полярные составляющие свободных энергий жидкости и твердого полимера. Общую свободную поверхностную энергию твердого тела γ_s определяли как сумму дисперсионной и полярной компонент:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \qquad (2)$$

В табл. 2 приведены значения краевых углов смачивания для нескольких тестовых жидкостей, использовавшихся при построении этой зависимости. Форма и размер капель не изменялись для большинства полимеров с течением времени. Это свидетельствует об отсутствии абсорбции тестовых жидкостей поверхностями образцов. Следовательно, во всех случаях молекулы растворителей не образуют водородных связей с эфирным фрагментом $CH_2OCH_2R^F$ в отличие от полимеров, имеющих у кремния заместители бóльшей длины $(CH_2)_3O(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3$, где $n = 3–9$ [16], или октаэдральных силсесквиоксанов, содержащих группы $(CH_2)_3OCF(CF_3)_2$ [12]. Исключение составляют только полимеры 1а и 3а: в обоих случаях капли воды (для силоксана 3а и этилцеллозольва), нанесенные на их поверхность, растекаются в течение некоторого времени. Но это, вероятно, не связано с взаимодействием жидкостей с эфирными группами заместителей, поскольку при понижении количества катализатора в исходной композиции такой эффект не наблюдается.

Поверхность всех покрытий гидрофобна, причем краевой угол смачивания для воды возрастает с увеличением числа групп CF_2 в заместителе у кремния (табл. 2). Критерием олеофобности является краевой угол смачивания для гексадекана [17]. Так, например, известно, что для поли(1H, 1H, 2H, 2H-перфтордецилакрилата) этот угол составляет 83° [17]. Как видно из данных табл. 2, полимеры не обладают высокой олеофобностью. Однако определенные нами величины краевого угла смачивания для гексадекана сопоставимы с таковыми для покрытий, сформированных на основе органосилсесквиоксанов с фторированными заместителями (59°–80°) [12].

Определенные графическим способом и с помощью уравнений (1) и (2) значения γ_s, γ_s^d и γ_s^p представлены в табл. 3. Величины общей поверхностной энергии для исследованных нами образцов полисилоксанов находятся в пределах 13.16–20.76 мДж/м^2, следовательно, они являются низкоэнергетическими [13]. Одновременно с этим все полимеры имеют небольшое значение полярности поверхности, что характерно для фторорганических полимеров [13], а также для линейных полисилоксанов с фторированными заместителями [17]. Дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии для образцов 3а и 3б несколько меньше, чем у остальных. Уменьшение относительного количества АПТЭС для композиций на основе соединения 1 от 1 моль на 20 мо-

Таблица 3. Энергетические характеристики поверхности исследуемых покрытий

Полимер	Поверхностная энергия, мДж/м^2			γ_s^p/γ_s
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	
1а	15.61	5.16	20.76	0.25
1б	14.25	4.73	18.99	0.25
2а	12.89	2.32	15.21	0.15
2б	13.57	1.88	15.45	0.12
3а	11.36	1.80	13.16	0.14
3б	11.62	1.54	13.16	0.12
4а	11.87	2.13	14.01	0.15
4б	11.68	1.87	13.55	0.14

лей алкоксисилана до 1 моль на 50 молей алкоксисилана приводит к увеличению относительного содержания фтора в полисилоксане 1б по сравнению с 1а и, как следствие, к некоторому уменьшению величины общей свободной поверхностной энергии покрытий. Для полимеров на основе соединений 2 и 3 при этом лишь несколько изменяется соотношение между дисперсионной и полярной составляющими поверхностной энергии (доля последней понижается с уменьшением относительного содержания АПТЭС) (табл. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что степень полярности для полимеров 4а и 4б отличается очень незначительно. В то же время суммарная поверхностная энергия полисилоксанов на основе пентоксипроизводного, вопреки ожиданиям, несколько больше, чем для аналогичных полимеров на основе бутоксипроизводного. Также эти полимеры практически одинаково гидрофобны. В полученных нами полимерах каждый атом кремния имеет значительный положительный заряд вследствие действия отрицательного индуктивного эффекта фторорганического заместителя. Поэтому с увеличением его длины можно было бы предположить наличие внутримолекулярного взаимодействия атомов фтора концевой группы CF_3 с атомом кремния полимерной цепи. Подобное взаимодействие наблюдается для полисиланов с γ-трифторпропильными заместителями [18]. Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что только для полимеров 4а и 4б такое взаимодействие становится возможным из-за большей длины заместителя, позволяющего образовывать менее напряженные циклические структуры. Однако данный эффект, вероятно, не реализуется для всех атомов кремния, а лишь для концевых, у которых имеется по два сильных электроноакцептора. (Такое взаимодействие имеет место и в исходном мономере 4, что проявляется в наличии в спектре ЯМР ^{1}H двух синглетов для метиленового фрагмента у кремния.) Возможно, что наиболее низкие ММ для высокомолекулярной фракции полимера 4а по сравнению с остальными (табл. 1) наблюдаются вследствие значительных затруднений, возникающих при межмолекулярной конденсации быстро образующихся олигомерных лестничных сесквиоксанов, имеющих на концах цепей атомы кремния в пентакоординированном состоянии. Но поскольку это возможно лишь для небольшой части атомов кремния в полисилоксанах, образующихся из алкоксисилана 4, указанные полимеры остаются низкоэнергетическими и проявляют гидрофобные свойства, а суммарная поверхностная энергия таких полимеров только чуть больше, чем для полимеров на основе мономера 3.

На значения углов смачивания, а следовательно, и энергетические характеристики поверхности влияет ее шероховатость. Как известно, с увеличением длины фторированного заместителя у кремния обычно возрастает и шероховатость поверхности покрытий на основе как октаэдральных силсесквиоксанов (R_a = 20 нм [12]), так и полисилоксанов линейного строения (R_a = 0.5–113.3 нм [16, 17]). Как уже было отмечено, все покрытия, полученные нами на основе соединений 1–4, являются очень гладкими: величина R_a составляет всего 0.43 нм для полимера 1а и уменьшается с увеличением длины негидролизуемого заместителя у кремния. В связи с этим рост гидрофобности поверхности покрытий, а также снижение их общей поверхностной энергии, наблюдаемое с увеличением числа групп CF_2 в заместителе у кремния, связаны исключительно с повышением содержания фтора в пленках.

Поскольку в основном полимеры 1а–4а и 1б–4б образованы полимерными органосилсесквиоксанами предположительно лестничного строения, результаты настоящей работы хорошо согласуются с литературными данными: полимеры с низкой поверхностной энергией имеют подвижную основу линейного строения (в нашем случае циклолинейного) и боковые заместители, проявляющие склонность к слабым межмолекулярным взаимодействиям [17, 19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полимеры, полученные нами в мягких условиях гидролиза влагой воздуха в присутствии кремнийорганического амина на основе новых алкоксисиланов 1–4, являются полиорганосилсесквиоксанами с линейными фторорганическими заместителями и предположительно имеют лестничное строение. Полимеры, образующиеся в этих условиях из мономеров 1 и 2, практически не содержат гель-фракции. Тонкопленочные покрытия на основе полисилоксанов 1а–4а и 1б–4б – гидрофобные, низкоэнергетические и малополярные, подобно фторорганическим. Благодаря легкости их синтеза в мягких условиях гидролиза под действием влаги воздуха становится возможным получение покрытий непосредственно на подложках без их дальнейшей термической обработки. Это особенно важно для формирования защитных покрытий большеапертурных нелинейно-оптических элементов на основе кристаллов иодата лития, используемых в лазерных установках большой мощности [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Satoh K., Sakai M., Araki T.* Pat. 7,125,926 USA. 2006.
2. *Kayanoki H.* Pat. 20060079616 A1 USA. 2006.
3. *Motonaga A., Takeuchi H.* Pat. JP 2007046008 (A) Japan. 2007.

4. *Yamaguchi H., Yamaguchi K.* Pat. JP 2004051849 (A) Japan.2004.
5. *Chang Y.-R., Hong Y.-J., Lee Y.-E., Kim T.-S., Shin H.-W., Shin B.-G.* Pat. 2009/0296219 A1 USA. 2009.
6. *Tani Y., Motoyama K.* Pat. WO2008059844 Japan. 2008.
7. *Ameduri B., Boutevin B., Moreau J.E., Moutaabbid H., Wong Chi Man M.* // J. Fluor. Chem. 2000. V. 104. P. 185.
8. *Ладилина Е.Ю., Любова Т.С., Семёнов В.В., Курский Ю.А., Кузнецова О.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 5. С. 990.
9. *Ладилина Е.Ю., Поздеева Т.С., Семёнов В.В., Бабин А.А, Буренина В.Н., Домрачев Г.А.* // Докл. РАН. 2007. Т. 415. № 4. С. 504.
10. *Чуппина С.В., Жабрев В.А.* // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 871.
11. *Mabry J.M., Vij A., Iacono S.T., Viers B.D.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 4137.
12. *Iacono S.T., Vij A., Grabow W., Smith D.W., Jr., Mabry J.M.* // Chem. Commun. 2007. P. 4992.
13. *Кинлок Э.* Адгезия и адгезивы: наука и технология. М.: Мир, 1991.
14. *Zisman W.A.* // Химия и технология полимеров. 1964. № 11. С. 107.
15. *Owens D.K., Wendt R.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741.
16. *Thorpe A.A., Peters V., Smith J.R., Nevell T.G., Tsibouklis J.* // J. Fluor. Chem. 2000. V. 104. P. 37.
17. *Graham P., Stone M., Thorpe A., Nevell T.G., Tsibouklis J.* // J. Fluor. Chem. 2000. V. 104. P. 29.
18. *Saxena A., Fujiki M., Rai R., Kwak G.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 2181.
19. *Owen M.J.* // Comments Inorg. Chem. 1988. V. 7. P. 195.
20. *Андрияш Ф.В., Лобода П.А., Лыков В.А., Политов В.Ю., Чижков М.Н.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. С. 1110.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 198–203

УДК 541.64:542.944

ГИДРОХЛОРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2011 г. А. Б. Глазырин*, М. И. Абдуллин*, Р. Р. Муслухов, В. А. Крайкин****

** Башкирский государственный университет*
450014 Уфа, ул. Мингажева, 100

*** Учреждение Российской академии наук*
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 07.04.2010 г.
Принята в печать 12.08.2010 г.

Гидрохлорированием синдиотактического 1,2-полибутадиена по двойным углерод-углеродным связям получены хлорсодержащие полимерные продукты со степенью функционализации до 70%. Введение в состав звеньев полидиена атомов хлора вызывает существенное изменение вязкости растворов полимера, текучести полимерного расплава, температуры стеклования и текучести, термостабильности полимера. Гидрохлорированные производные синдиотактического 1,2-полибутадиена проявляют хорошие адгезионные свойства по отношению к стали и могут использоваться в клеевых композициях.

Одним из важных направлений химии и технологии высокомолекулярных соединений является синтез новых полимерных продуктов путем химической модификации уже существующих полимеров. Подходящими для модификации являются полимеры, макроцепи которых содержат ненасыщенные связи >C=C<.

Синдиотактический 1,2-ПБ, содержащий реакционноспособные винильные связи, представляет собой удобный объект для химической модификации. Синдиотактическая конфигурация винильных звеньев создает возможность синтеза полимеров с регулярным расположением функциональных групп, что позволяет получать продукты с существенно измененными свойствами по сравнению с исходным ПБ.

Введение атомов хлора в состав полимерных звеньев обычно повышает химическую стойкость, улучшает физико-механические и адгезионные свойства продуктов [1–3]. Ранее на основе синдиотактического 1,2-ПБ были получены хлор- и бромсодержащие полимеры путем электрофильного присоединения галогенов по двойным >C=C< связям полидиена в среде органического растворителя [4, 5]. Показана возможность их практического использования в составе клеевых и полимерных композиций [6, 7].

Что касается гидрохлорированных полидиенов, то в литературе описан синтез и свойства гидрохлорированных полимеров на основе полиизопрена и 1,4-ПБ [1, 8]. Имеются сведения о гидрохлорировании олигомерного атактического 1,2-ПБ [9], тогда как гидрохлорированные производные синдиотактического аналога не описаны.

Цель данной работы – изучение модификации синдиотактического 1,2-ПБ путем присоединения HCl по ненасыщенным связям >C=C< полидиена, получение полимерных продуктов с различной степенью функционализации и изучение свойств модифицированного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали синдиотактический 1,2-ПБ (производства ОАО "Ефремовский завод СК") со среднечисловой $M = 52.6 \times 10^3$, имевший следующие характеристики: индекс полидисперсности 2.22; содержание 1,2-звеньев – 85% (остальное – 1,4-звенья), степень синдиотактичности 53%, кристалличность 18%.

Микроструктуру модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ анализировали методами спектроскопии ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C на приборе "Bruker AM-300". ИК-спектры записывали на спектрометре "Specord 75-JR".

Вязкость растворов полимеров (в хлороформе) измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25 ± 0.1°C. Характеристическую вязкость [η] находили по известной методике [10].

Температуру стеклования и текучести полимеров определяли на термомеханической установке при нагрузке 9 кг/мм^2 и скорости нагревания 3 град/мин. Данные о кристалличности полимеров получали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4-07 [11]. По-

E-mail: glaab@mail.ru (Глазырин Андрей Борисович).

Таблица 1. Условия и результаты синтеза гидрохлорированных полимеров на основе синдиотактического 1,2-ПБ (20–25°C; расход HCl – 0.2 моль/ч на моль 1,2-ПБ; $[AlCl_3] = 5$ мас. %)

Растворитель	[1,2-ПБ], мас. %	Время реакции, ч	w(Cl), мас. %	α, %	Выход полимера, %
Хлороформ*	5	24	6.8	17.3	90.3
Хлороформ	5	18	7.1	18.1	91.1
	5	24	9.2	23.5	94.6
	3	24	12.6	32.2	93.9
Дихлорэтан	3	24	16.0	40.8	92.5
	1	14	18.8	47.9	92.9
	1	18	25.9	66.3	95.1
	1	24	27.9	71.2	96.7

* Без катализатора.

казатель текучести расплава полимеров измеряли на приборе ИИРТ-АМ (ГОСТ 11645-73) при 140°C и нагрузке 49 Н (капилляр длиной 8 мм, диаметром 2.09 мм). ТГА образцов полимеров проводили в воздушной атмосфере на дериватографе Q-1000 фирмы "МОМ" (навеска полимера – 100 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин).

Массовую долю хлора w(Cl) в полимерных образцах определяли сжиганием по Шёнигеру [12]. Степень функционализации полидиена α рассчитывали, исходя из содержания хлора в полимере, по методике, приведенной в работе [9]. Выход гидрохлорированного полимера определяли по формуле

$$B = m/m_p \times 100\%,$$

где m – масса полимера, полученного в результате синтеза; m_p – расчетное количество полимера, соответствующее найденному значению степени функционализации α.

Гидрохлорирование синдиотактического 1,2-ПБ проводили при температуре 20–25°C в хлороформе и дихлорэтане барботированием через раствор полимера предварительно осушенного газообразного хлористого водорода. После окончания синтеза реакционную массу продували азотом и обрабатывали водным раствором гидрокарбоната натрия; полимер из органической фазы выделяли этанолом и сушили под вакуумом.

Полученные гидрохлорированные 1,2-ПБ с содержанием хлора до 15% представляют собой эластичные продукты светло-желтого цвета, а полимеры с более высоким содержанием хлора – твердые продукты темно-желтого цвета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из экспериментальных данных, присоединение хлористого водорода по двойным связям полидиена затруднено, и реакция протекает с низкой скоростью: при гидрохлорировании синдиотактического 1,2-ПБ в среде хлороформа в течение 24 ч степень функционализации полимера составила ~17% (табл. 1). Следует отметить, что при хлорировании синдиотактического 1,2-ПБ, проводимом в аналогичных условиях в течение 4–5 ч, были синтезированы полимерные продукты со степенью функционализации до ~99% [4, 5]. Полученные результаты следует связать с более низкой, по сравнению с хлором, реакционной способностью хлороводорода в реакции электрофильного присоединения по двойной связи полидиена.

Использование в качестве катализатора трихлорида алюминия (5% от массы полимера) позволяет увеличить скорость реакции и степень функционализации полимера по сравнению со значением α, достигаемым за аналогичное время в отсутствие $AlCl_3$ (табл. 1). Наблюдаемый эффект обусловлен, по-видимому, увеличением реакционной способности HCl вследствие образования комплекса с $AlCl_3$.

Результаты экспериментов показали, что на реакцию гидрохлорирования оказывают существенное влияние полярность растворителя и концентрация полимера в растворе. Использование вместо хлороформа более полярного растворителя – дихлорэтана приводит к повышению скорости гидрохлорирования полидиена (рис. 1; табл. 1), что объясняется более высокой поляризацией связи H–Cl в среде дихлорэтана.

Установлено также, что при гидрохлорировании синдиотактического 1,2-ПБ в растворе в присутствии $AlCl_3$ проявляется "концентрационный эффект", характерный для некоторых реакций полимеров [8]. Так, снижение концентрации исходного полидиена в дихлорэтане с 3 до 1 мас. % приводит к увеличению скорости реакции гидрохлорирования, а также к повышению степени функционализации полимера до 66–71% (рис. 1;

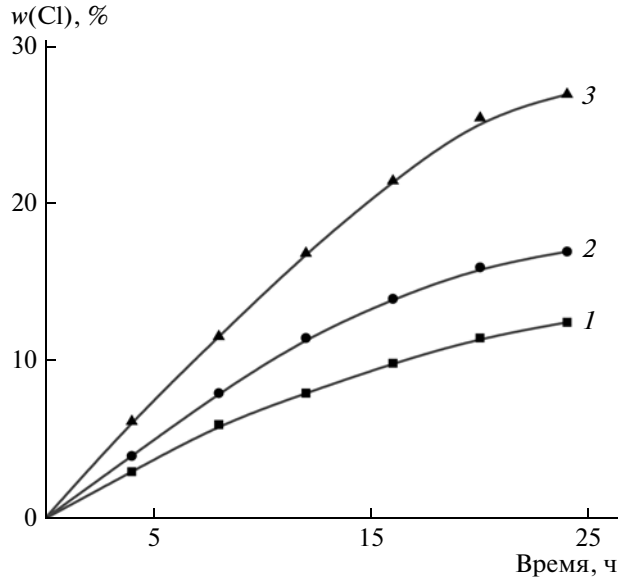


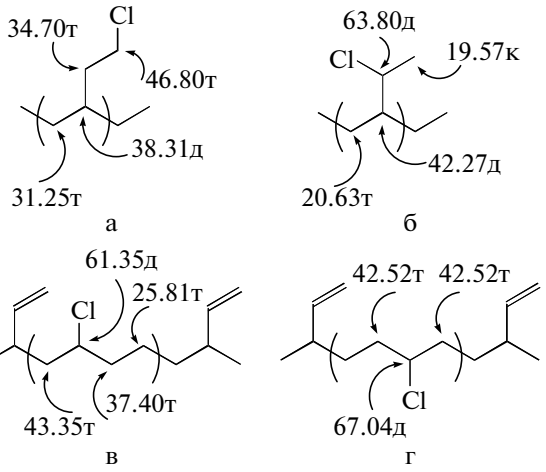
Рис. 1. Кинетические кривые гидрохлорирования синдиотактического 1,2-ПБ в среде хлороформа (*1*) и дихлорэтана (*2*, *3*) (20–25°C; $[AlCl_3]$ = 5 мас. %). [1,2-ПБ] = 3 (*1*, *2*) и 1 мас. % (*3*).

табл. 1). Наблюдаемый при каталитическом гидрохлорировании 1,2-ПБ "концентрационный эффект" обусловлен, скорее всего, образованием в растворах полидиена с концентрацией более 1 мас. % ассоциатов макромолекул, что затрудняет диффузию реагента – достаточно объемного комплекса $H^+[AlCl_4]^-$ к реакционноспособным связям полимера и снижает скорость реакции.

Синтезированы гидрохлорированные полимеры, содержащие 5–28 мас. % хлора (α до 71%) с достаточно высоким выходом 90–97% (табл. 1).

Присутствие атомов галогена в макромолекулах модифицированного 1,2-ПБ подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах отмечены сигналы (1260, 1230 и 600–800 $см^{-1}$), характерные для связей C–Cl гидрохлорированных звеньев. В спектрах ПМР появляются сигналы (3.4, 3.7, 4.1 и 4.2 м.д.) протонов при атомах углерода, связанных с атомом хлора. В спектрах ЯМР ^{13}C модифицированных полимеров имеются сигналы, соответствующие группе $-CH_2Cl$ (триплет 46.8 м.д.), и три дублетных сигнала (67.04, 63.80, 61.36 м.д.), соответствующих группам >CHCl.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C показал, что в структуре модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ содержатся фрагменты **а** и **б**, относящиеся к продуктам гидрохлорирования 1,2-звеньев, и фрагменты **в** и **г**, соответствующие продуктам гидрохлорирования 1,4-звеньев полидиена:



Содержание звеньев а–г в составе гидрохлорированного полимера со степенью функционализации 31.8% составляет 4.4, 15.4, 5.4 и 6.6 мол. % соответственно. Из полученных данных следует, что при каталитическом гидрохлорировании происходит присоединение хлороводорода по двойным связям как 1,4-, так и 1,2-звеньев полидиена. При гидрохлорировании 1,2-звеньев атом хлора присоединяется преимущественно к вторичному углеродному атому винильной группы (структура б).

Изучено влияние степени гидрохлорирования синдиотактического 1,2-ПБ на некоторые свойства полимерных продуктов, такие как вязкость растворов и расплавов, температура стеклования и текучести, термостабильность.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что растворы хлорсодержащих полимеров обладают заметно меньшей вязкостью, чем раствор исходного синдиотактического 1,2-ПБ (рис. 2). С увеличением степени гидрохлорирования значение характеристической вязкости полимеров закономерно снижается (рис. 2). Подобное изменение характеристической вязкости наблюдалось для хлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ [4–6] (рис. 2), а также для хлорированных ПЭ [1] и поливинилциклогексана [13].

Уменьшение характеристической вязкости при увеличении содержания хлора в полимере может быть обусловлено снижением ММ полимера, а также уменьшением размеров полимерного клубка, вызванного ухудшением термодинамического сродства модифицированного полимера к растворителю (хлороформу) и усилением внутримолекулярных взаимодействий.

Изучение реологических свойств расплавов гидрохлорированного синдиотактического 1,2-ПБ (140°C, нагрузка 49 Н) свидетельствует, что с увеличением степени функционализации полидиена происходит закономерное уменьшение значения ПТР полимера (рис. 3), т.е. в отличие от наблюдаемого уменьшения вязкости растворов модифицированного полимера вязкость распла-

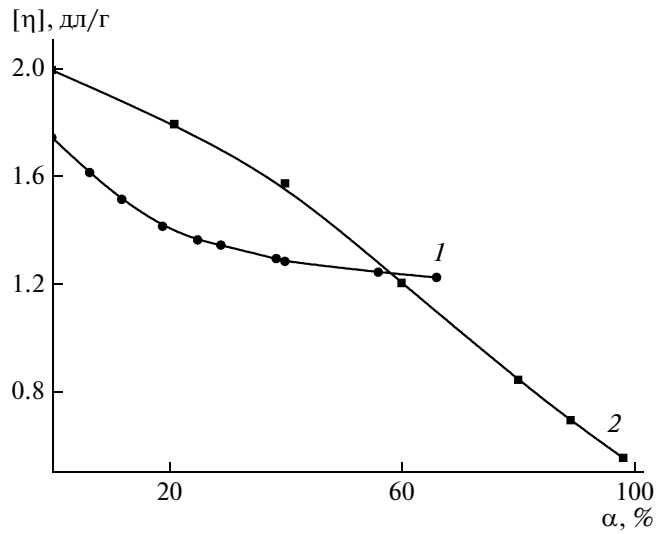


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости [η] растворов гидрохлорированных (*1*) и хлорированных (*2*) производных синдиотактического 1,2-ПБ от степени функционализации полимера α.

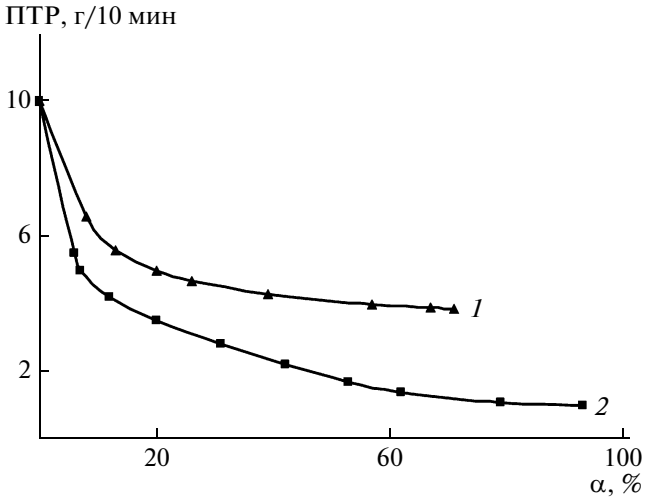


Рис. 3. Влияние степени функционализации полимера на ПТР гидрохлорированных (*1*) и хлорированных (*2*) производных синдиотактического 1,2-ПБ (140°C, 49 Н).

вов при гидрохлорировании, наоборот, увеличивается.

Снижение текучести расплава полимера при повышении степени гидрохлорирования обусловлено, по-видимому, увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, вследствие введения полярных атомов хлора в состав макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ.

Следует отметить, что аналогичный характер изменения ПТР от степени функционализации полидиена наблюдался и для модифицированных полимеров, полученных хлорированием синдиотактического 1,2-ПБ [4–6] (рис. 3). При этом текучесть расплава гидрохлорированных производных выше, чем хлорированных полимеров с такой же степенью функционализации.

Одними из важных показателей полимерных материалов, характеризующих температурный интервал их переработки и эксплуатации, являются температура стеклования ($T_с$) и текучести ($T_т$). Установлено, что с увеличением степени гидрохлорирования синдиотактического 1,2-ПБ его температура стеклования повышается от −19°C для исходного полимера до +15°C для гидрохлорированного полидиена с содержанием хлора 25.9%. Одновременно наблюдается снижение $T_т$ полимера от 85 до 48°C соответственно (табл. 2).

Повышение $T_с$ с увеличением степени функционализации полимера следует связывать с увеличением жесткости полимерной цепи в результате введения атомов хлора в состав полидиена. Уменьшение $T_т$ обусловлено, вероятно, снижением кристалличности и аморфизацией полимера в результате его гидрохлорирования. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа: в модифицированных полидиенах с содержанием хлора более 15 мас. % установлено отсутствие кристаллической фазы.

В целом снижение $T_т$ и увеличение $T_с$ при модификации синдиотактического 1,2-ПБ приводит к сужению температурного интервала высокоэластического состояния полимера от 104°C для исходного полидиена до 33°C для гидрохлорированного полимера с содержанием хлора 25.9%.

Отметим, что аналогичное изменение температур стеклования и текучести от степени функционализации наблюдалось и для других хлорсодержащих полимеров: хлорированного синдиотактического 1,2-ПБ [6], хлорированных ПЭ [8] и полибутена-1 [2].

Методом термогравиметрии изучена термическая стабильность гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ. Установле-

Таблица 2. Зависимость температуры стеклования и текучести гидрохлорированного синдиотактического 1,2-ПБ от содержания хлора в полимере

w(Cl), мас. %	$T_с$, °C	$T_т$, °C
–	−19	85
6.3	−13	77
15.1	−2	56
20.3	5	44
25.9	15	48

Таблица 3. Термостабильность гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ

w(Cl), мас. %	α, %	$T_{н.р}$, °C	$T^*_{ДТА}$, °C
–	–	290	–
3.2	8.2	280	347
6.4	16.3	273	345
9.8	25.0	258	340
13.0	33.2	222	335
19.0	48.5	180	325
27.9	71.2	151	315
15.0**	26.4	210	330
25.4**	44.7	173	335

* Значение соответствует температуре максимума на кривой ДТА.

** Данные для хлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ.

но, что модифицированные полидиены обладают существенно меньшей термической устойчивостью, чем исходный полимер. С увеличением содержания хлора в полидиене от 3.2 до 27.9 мас. % температура начала его разложения ($T_{н.р}$), являющаяся одной из характеристик термостабильности полимеров, снижается с 275 до 151°C (табл. 3).

Термическая деструкция модифицированных полимеров обусловлена, прежде всего, развитием процесса дегидрохлорирования макромолекул. Элиминирование хлорводорода сопровождается значительным экзотермическим эффектом: на кривых ДТА гидрохлорированных 1,2-ПБ с различной степенью функционализации имеются четко выраженные пики в области температуры

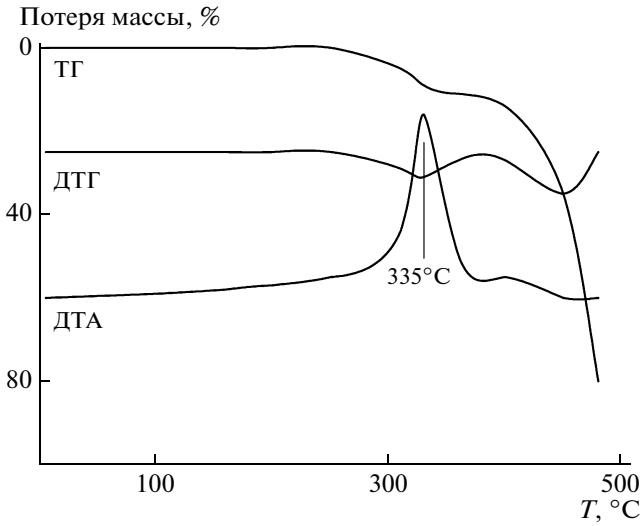


Рис. 4. Дериватограмма гидрохлорированного синдиотактического 1,2-ПБ. w(Cl) = 13 мас. %.

310–350°C ($T_{ДТА}$) (рис. 4; табл. 3), причем с увеличением степени функционализации происходит смещение указанных пиков в область более низкой температуры. Подобная картина – наличие характерных экзотермических пиков на кривых ДТА в интервале температуры 250–330°C – наблюдалась также для хлорированных и бромированных производных синдиотактического 1,2-ПБ [5, 6]. Такой эффект, возможно, связан с реакциями структурирования макромолекул, сопровождающими процесс дегидрогалоидирования полимера.

Заметим, что термостабильность гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ несколько выше, чем хлорированных полимеров с соответствующей степенью функционализации (табл. 3).

Известно [1, 7–9], что хлорсодержащие каучуки обладают хорошими адгезионными свойствами и применяются в качестве связующих в составе клеевых композиций и лакокрасочных материалов. Поэтому было изучено влияние гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ с содержанием хлора 10–28 мас. % на адгезионные свойства промышленной клеевой композиции, используемой при производстве липкой пленки ПВХ для изоляции трубопроводов.

В состав клеевой композиции, содержащей перхлорвиниловую смолу и смесь пластификаторов [14], дополнительно вводили гидрохлорированные 1,2-ПБ в количестве 5 мас. ч. (на 100 мас. ч. композиции). После нанесения клеевого состава на подложку из пластифицированной пленки ПВХ определяли величину адгезии (A) полученной липкой ленты к поверхности стали согласно работе [15].

Введение гидрохлорированных полимеров в клеевой состав приводит к заметному улучшению его адгезионных свойств, причем с повышением содержания хлора в полидиене наблюдается увеличение адгезии ленты ПВХ к металлу (табл. 4). Так, при использовании в клеевом составе гидрохлорированного полимера с содержанием хлора 28% значение адгезии составило 8.5 Н/см, т.е. в ~1.8 раза выше, чем для исходной немодифицированной клеевой композиции. Полученные результаты свидетельствуют о возможности практического использования полученных гидрохлорированных полидиенов в составе клеевых композиций.

Таким образом, экспериментально показана возможность получения гидрохлорированных полимерных продуктов на основе синдиотактического 1,2-ПБ со степенью функционализации до 70% путем введения HCl по двойным углерод-углеродным связям полимера. Выявлены условия синтеза, позволяющие получать полимерные продукты с содержанием хлора до 28 мас. %:

Таблица 4. Зависимость адгезии липкой пленки ПВХ к металлу от содержания хлора в гидрохлорированном 1,2-ПБ

Содержание полимера в клеевой композиции, мас. ч.	w(Cl), мас. %	A, Н/см
–	–	4.7
5	0	3.0
5	10.1	5.2
5	25.9	7.5
5	28.0	8.5

20–25°C, растворитель – дихлорэтан, концентрация полимера в растворе 1 мас. %, катализатор $AlCl_3$.

Функционализация полидиена вызывает уменьшение вязкости растворов и текучести полимерного расплава, повышение температуры стеклования, снижение термостабильности полимера. Показана возможность регулирования свойств полимерного продукта при модификации путем проведения реакции гидрохлорирования до определенной степени конверсии полимера.

Гидрохлорированные производные синдиотактического 1,2-ПБ проявляют хорошие адгезионные свойства по отношению к стали и могут быть рекомендованы для практического использования в клеевых композициях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П.* Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979.
2. *Ронкин Г.М., Андриасян Ю.О.* // Каучук и резина. 2002. № 6. С. 7.
3. *Hooker Cindy, Vara Rajan* // Rubber World. 2002. Т. 225. № 5. P. 36.
4. *Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р., Забористов В.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 4. С. 723.
5. *Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р.* // Пласт. массы. 2006. № 11. С. 20.
6. *Асфандияров Р.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Башкирский гос. ун-т, 2008.
7. *Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н.* Пат. 2334772 Россия. 2008.
8. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007.
9. *Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1567.
10. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
11. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.П.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. К.: Наукова думка, 1982.
12. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
13. *Ронкин Г.М., Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Суворов Б.А., Орлова Л.Н., Вирин Л.И.* // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 19.
14. *Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Расулев З.Г., Скоков Г.В., Федотова И.Н., Мазина Л.А.* Пат. 2244729 Россия. 2005. ГОСТ Р 51164-98.
15. ГОСТ Р 51164-98.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 204–212

УДК 541.64:539.2:537.6

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАНИТРИЛА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ С МОЧЕВИНОЙ. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2011 г. А. И. Шерле*, Ю. А. Кокшаров, ***, В. К. Имшенник*, В. В. Промыслова***

**Учреждение Российской академии наук*
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет*
119899 Москва, Ленинские горы

****Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 16.11.2009 г.
Принята в печать 29.06.2010 г.

Разработаны методы синтеза безметаллических, а также медь-, железо- и марганецсодержащих сополимеров тетранитрила пиромеллитовой кислоты с мочевиной и тиомочевиной. Исследованы структура, физические и физико-химические свойства полученных сополимеров. Выявлено, что сополимеры имеют различную кристалличность, устойчивы при нагревании на воздухе до 300–400°С, обладают парамагнитными свойствами, в некоторых обнаруживается слабый ферромагнетизм при комнатной температуре.

Известно [1], что мочевина, обычно используемая в качестве инициатора полициклотетримеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты (**ТНПК**), не только ускоряет реакцию, но и участвует в образовании сшитых полимеров с азапорфиновыми макроциклами.

Предварительные опыты показали, что при проведении реакции с достаточно большим количеством мочевины, превышающим обычно используемое для инициирования полимеризации, ее фрагменты, внедряясь в цепь макромолекулы, оказывают существенное влияние на свойства образующихся продуктов [2, 3].

Очевидно, что в таких случаях процесс следовало бы называть сополимеризацией, а образующиеся при этом вещества – сополимерами ТНПК с мочевиной.

Представляло интерес изучить структуру и свойства таких сополимеров, а также их аналогов – сополимеров ТНПК с тиомочевиной, полученных при различных соотношениях сомономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию ТНПК с мочевиной проводили двумя методами.

По первому методу, тщательно растертую смесь ТНПК с мочевиной, взятую в мольном соотношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 9, 1 : 17, 1 : 27, 1 : 55 и 1 : 60, нагревали в предварительно откачанных до 10^{-3} мм рт. ст. ампулах при 145, 150, 165, 175 и 300 ± 5°С в течение 5, 10, 20, 30, 40 и 70 ч. По окончании нагревания реакционную массу очищали от не вступивших в реакцию реагентов кипящим спиртом, а затем фракционировали ацетоном и ДМФА.

Подобным образом при 200 и 300 ± 5°С и продолжительности реакции 10 и 18 ч проводили сополимеризацию ТНПК с тиомочевиной.

По второму методу, смесь сомономеров в мольном соотношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 8, 1 : 16, 1 : 32 и 1 : 60 растворяли в нитробензоле и нагревали при 140 и 150 ± 5°С в течение 10 ч. По окончании нагревания реакционную массу отфильтровывали, и осадок обрабатывали так же, как в первом методе.

Для получения металлосодержащих сополимеров в реакционную смесь добавляли хлориды меди, марганца, железа или хлористое железо. Выделение продуктов проводили аналогично изложенному выше способу.

Одновременно были поставлены контрольные опыты: нагревание в аналогичных сополимеризации условиях отдельно мочевины и ТНПК. При нагревании мочевины при 145, 150 и 200°С в течение 10–35 ч было выделено вещество серо-белого цвета, температура плавления которого составляла 130–131°С ($T_{пл}$ мочевины 132.7°С [4]). При 145–200°С ТНПК не претерпевал каких-либо заметных изменений. Нагревание при 300°С в течение 10 ч приводило к образованию незначительного количества растворимого в спирте вещества

E-mail: ais@polymer.chph.ras.ru (Шерле Алла Ильинична).

Таблица 1. Характеристики некоторых сополимеров ТНПК и мочевины, полученных в массе при 145 и 300°C (сополимер 1)

Сополимер, №	Условия получения		$A_{C\equiv N}$, отн. ед.	$K_{кр}$, %	$\chi_{макс}$, нм	ε, л/г см	[η], мл/г
	мольное соотношение ТНПК : мочевина	время, ч					
1*	1 : 1	10	0	10	765	2.5	–
2*	1 : 60	10	0.26	55	766	3.1	–
3**	1 : 60	10	0	20	758	–	9.7
4***	1 : 60	10	0.50	80	762	–	9.3
5***	1 : 60	18	0.45	75	762	3.8	–
6*	1 : 60	28	0.8	60	775	5.6	9.2
7*	1 : 60	70	0.24	65	765	19.2	–

* Нефракционированный продукт.
** Продукт после переосаждения из концентрированной H_2SO_4 в воду.
*** Сополимер, не растворимый в органических растворителях.

Таблица 2. Характеристики некоторых сополимеров ТНПК и мочевины (1–4) и ТНПК и тиомочевины (5–7), полученных в растворе в нитробензоле при 150°C в течение 10 ч

Сополимер, №	Условия получения		$A_{C\equiv N}$, отн. ед.	[η], мл/г (ММ)	$\lambda_{макс}$, нм	$K_{кр}$, %	S, %
	мольное соотношение ТНПК : мочевина (тиомочевина)	концентрация раствора, мол. %					
1*	1 : 8	8.2	0.40	–	760	10	–
2**	1 : 8	8.2	1.02	(1100)	765	15	–
3**	1 : 16	4.0	0.50	(1050)	765	15	–
4***	1 : 16	4.0	1.10	3.8	765	10	–
5*	1 : 4	5.0	0	–	770	<10	7.4
6**	1 : 4	5.0	0	(1200)	770	<10	7.3
7***	1 : 4	5.0	0	6.3	770	<10	7.8

* Нефракционированный продукт.
** Сополимер, растворимый в ДМФА.
*** Сополимер, не растворимый в органических растворителях.

светло-зеленого цвета с $T_{пл}$ = 256°C ($T_{пл}$ ТНПК 266–267°C [5]).

Характеристика некоторых полученных соединений показана в табл. 1–4.

Идентификацию всех полученных продуктов проводили с помощью инфракрасных спектров, снятых для таблеток с KBr (1.5 : 400) на приборе "Specord M-80", электронных спектров поглощения, которые снимали в концентрированной H_2SO_4 в кварцевых кюветах на спектрофотометре "Specord UV-VIS", и мессбауэровских спектров. Последние получали на установке с постоянным ускорением с использованием источника $^{57}Co(Cr)$.

Содержание свободных (не участвующих в реакции с мочевиной) периферийных групп $-C\equiv N$ (A_{CN}) оценивали по величине коэффициента интегральной интенсивности полосы 2230 $см^{-1}$ в ИК-спектрах.

Молекулярные массы растворимых в ДМФА фракций измеряли на осмометре фирмы "Knauer" (Германия) в ДМФА при 95.5°C с использованием в качестве стандарта полиэтиленгликоля M = 1000.

Характеристическую вязкость [η] сополимеров измеряли в концентрированной H_2SO_4 с помощью вискозиметра Уббелоде при 25.3°C.

Мольный коэффициент экстинкции ε рассчитывали по формуле $\varepsilon = D/CL$, где D – оптическая плотность, L – толщина слоя (см), C – концентрация исследуемого вещества (моль/л или г/л, если мольная масса вещества неизвестна). В последнем случае использовали символ ε*.

Таблица 3. Характеристики некоторых медь- (1–3), марганец- (4) и железосодержащих (5–10) сополимеров ТНПК и мочевины (1–7) и ТНПК и тиомочевины (8–10), полученных в массе (сополимеры 1, 2, 4) и в растворе в нитробензоле (сополимеры 3, 5–10). $\lambda_{макс}$ = 755–775 нм; $K_{кр}$ < 10% (для сополимера 10 $K_{кр}$ = 20%)

Сополимер, №	Условия получения			Концентрация раствора, мол %	Металл, %	$A_{C\equiv N}$, отн. ед.	S, %
	мольное соотношение исходных реагентов	время, ч	T, °C				
1*	1 : 59 : 0.4	10	145	–	8.8	0	–
2*	1 : 59 : 0.4	40	145	–	10.1	0	–
3*	1 : 8 : 0.6	10	150	–	22.2	0.88	–
4*	1 : 59 : 0.4	25	145	–	6.3	0	–
5**	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	17.3	0.78	–
6***	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	13.5	0.32	–
7*	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	17.7	2.34	–
8**	1 : 32 : 0.6	10	150	6.0	2.1	1.43	2.8
9**	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	11.1	2.33	5.3
10***	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	3.0	1.25	3.4

* Сополимер, не растворимый в органических растворителях.
** Нефракционированный продукт.
*** Сополимер, растворимый в ДМФА.

Таблица 4. Содержание серы, свободных групп CN и магнитные характеристики некоторых сополимеров ТНПК и тиомочевины, полученных в массе (1–3, 5, 6) и в растворе в нитробензоле (4, концентрация раствора 5 мол. %)

Сополимер, №	Условия получения			S, %	$A_{C\equiv N}$, отн. ед.	ΔH, Э	$I \times 10^{-19}$, спин/г
	мольное соотношение ТНПК : тиомочевина	время, ч	T, °C				
1*	1 : 1	10	300	9.8	0	4.7	22.9
2*	1 : 2	10	300	11.4	0	5.0	6.3
3**	1 : 3	18	200	8.7	0	5.2	2.7
4*	1 : 4	10	150	7.5	0.38	4.6	1.9
5**	1 : 50	18	200	14.3	0	6.0	0.7
6*	1 : 60	18	200	11.3	0	5.9	3.2

* Сополимер, не растворимый в органических растворителях.
** Нефракционированный продукт.

Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α, Ni-фильтр). Скорость сканирования 2 град/мин. Степень кристалличности $K_{кр}$ рассчитывали по соотношению суммы интенсивностей всех дифракционных максимумов к суммарной интенсивности аморфной и кристаллической составляющих спектра.

Измерения спектров ЭПР выполняли на спектрометре X-диапазона "Varian E-4" (рабочая частота ≈9.15 ГГц). Ширину ΔH и амплитуду резонансных линий определяли по методу "peak-to-peak" (рис. 1). Поскольку линия ЭПР имела форму, близкую к лоренцовой, для оценки интенсивности $I_{эпр}$ сигнала ЭПР использовали произведение амплитуды сигнала на квадрат его ширины. В качестве стандарта был взят образец "strong pitch" в виде цилиндра, в каждом сантиметре которого содержится 6×10^{15} парамагнитных центров [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тот факт, что при 145–300°C ни ТНПК, ни мочевина полимеров не образуют, и продукты, полученные при нагревании смеси тиомочевины с ТНПК, содержат в своем составе серу (табл. 2–4), свидетельствует о химическом взаимодействии названных соединений с образованием соответствующих сополимеров.

Следует отметить, что выход сополимеров, рассчитанный на суммарную загрузку сомономе-

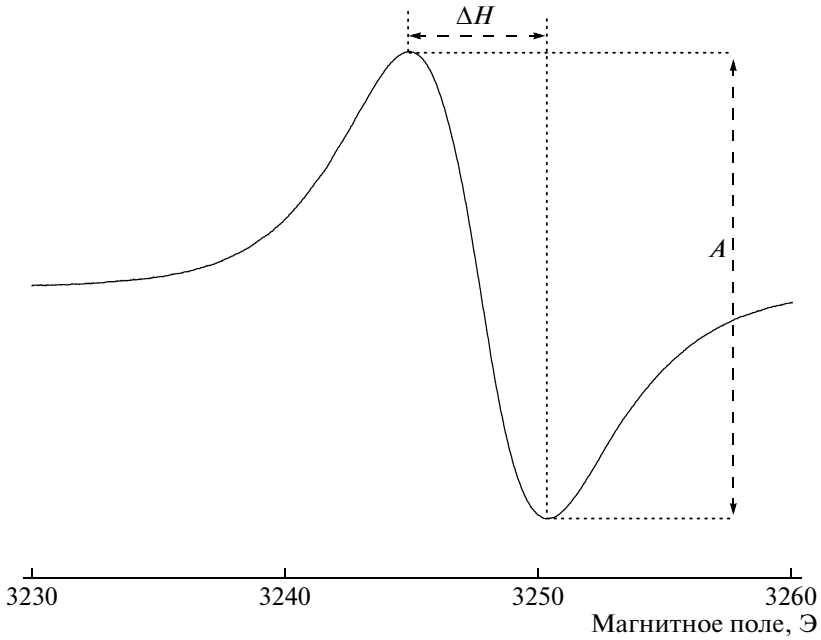


Рис. 1. Типичный спектр сигнала ЭПР безметаллических образцов ОФЦ, ПФЦ и полученных сополимеров при $g \approx 2.0$. Показан способ измерения ширины сигнала ΔH.

ров, составляющий 70–90% при соотношении ТНПК : мочевина (тиомочевина) = 1 : 1–1 : 4, постепенно падает при увеличении доли мочевины (тиомочевины) в реакционной смеси, достигая 10–15% при сверхвысоком их содержании (1 : 50–1 : 60).

Это, по-видимому, свидетельствует о том, что количество молекул мочевины (тиомочевины), взаимодействующих с ТНПК, ограничено, и, если исходить из содержания серы, обнаруженной в сополимерах ТНПК и тиомочевины, составляет 1–4 молекул на макроцикл.

При этом не вступившая в реакцию мочевина (тиомочевина) может играть роль матрицы, ограничивающей размеры образующихся молекул сополимеров и способствующей возникновению своеобразных отдельных пространственно не связанных доменов. Такие домены могут существенно отличаться по своим свойствам от сополимеров, полученных при значительно меньших концентрациях мочевины.

Все полученные соединения представляли собой темно-окрашенные неплавкие порошкообразные вещества, частично растворимые в ДМФА. Они растворялись в концентрированной H_2SO_4 и могли быть высаждены из сернокислотного раствора в воду. Степень их растворения зависела от способа получения и соотношения используемых в реакции реагентов. Если некоторые, как правило, полученные в растворе, растворялись полностью и довольно быстро, то для других требовалось длительное время, а некоторые образцы, при обработке кислотой в течение 18–20 ч, растворялись лишь на 80–90%.

Длительная обработка в кислоте сопровождалась частичным разрушением продукта, о чем убедительно свидетельствует падение оптической плотности характеристических полос в электронных спектрах поглощения сополимеров при их обработке кислотой. При этом в пределах 0.5–2 ч сополимеры были практически устойчивы: уменьшение интенсивности характеристической полосы не превышало 5–7%. Исходя из этих данных, все исследования сернокислотных растворов проводили в этом временном интервале.

Длительная обработка полученных соединений ДМФА также сопровождается частичным изменением структуры: уменьшается содержание серы в сополимерах с тиомочевиной, увеличиваются значения ε в их электронных спектрах. При этом концентрация периферических групп CN остается неизменной (табл. 5). Можно предположить, что при обработке ДМФА происходит удаление из макромолекулы слабо связанных фрагментов мочевины (тиомочевины), не соединенных с макроциклами, количество которых остается неизменным.

Молекулярные массы диметилформамидных фракций сополимеров, полученных в растворе, составляли 1100–1200, а величина характеристической вязкости не растворимых в органических растворителях фракций сополимеров составляла 8.5–10.5 и 6.5–11 мл/г для сополимеров с мочевиной, полученных в массе и растворе соответственно.

Таблица 5. Содержание серы и свободных групп CN в сополимерах ТНПК и тиомочевины до (числитель) и после (знаменатель) обработки ДМФА*

Сополимер №	S, %	$A_{C\equiv N}$, отн. ед.
1	8.66/5.87	0/0
2	8.79/6.39	0.20/0.19
3	14.29/11.25	0/0
4	13.85/11.75	0/0

* Сополимеры получены в массе при 200°C в течение 18 ч при соотношении ТНПК : тиомочевина = 1 : 3 (сополимеры 1, 2) и 1 : 50 (сополимеры 3, 4).

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, металлсодержащие сополимеры содержали от 2 до 22% металла (табл. 3 и 6).

По данным термогравиметрического анализа, сополимеры устойчивы при нагревании на воздухе до 300–400°C. Потери при этих температурах не превышали 5–10% и были связаны с выделением воды, остатков растворителя и пр. адсорбированных веществ.

Исследование структуры

В отличие от аморфных полифталоцианинов (**ПФЦ**), полученных при 300°C в массе, и сополимеров, синтезированных в растворе, сополимеры, образующиеся в расплаве мочевины при более низкой температуре, характеризуются заметной структурной упорядоченностью. Как видно из табл. 1, степень их кристалличности составляет 20–80%.

По данным ИК-спектров относительное количество свободных периферических групп CN в сополимерах ($A_{C\equiv N}$) в зависимости от способа получения различна. В то время как для образцов, синтезированных в массе, $A_{C\equiv N}$ составляет 0–0.9 и 0–0.2 для сополимеров мочевины и тиомочевины соответственно, для сополимеров, образующихся в растворе, эта величина значительно выше и колеблется в пределах 0.4–3.2.

Низкие значения $A_{C\equiv N}$ сополимеров, полученных в массе, наряду с чрезвычайно низкой их растворимостью указывают на высокую степень сшивки макромолекул за счет полноты взаимодействия ТНПК с мочевиной (тиомочевиной) в массе в отличие от сополимеризации в растворе (табл. 1–3).

Наличие длинноволновых максимумов в области 660–770 нм в электронных спектрах (табл. 1–3) указывает на то, что в структуре всех рассматриваемых соединений имеются азапорфиновые макроциклы.

Это подтверждает и совпадение характеристических полос ИК-спектров сополимеров и ПФЦ, полученных при полициклотетрамеризации ТНПК.

В табл. 6 представлены параметры мессбауэровских спектров некоторых железосодержащих сополимеров ТНПК с мочевиной. Там же для сравнения приведены параметры спектров олиго- и полифталоцианинов железа (**ОФЦ-Fe** и **ПФЦ-Fe**). Из таблицы видно, что величины изомерного сдвига *I*, квадрупольного расщепления *E* сополимеров и представленных гомополимеров практически одинаковы и соответствуют двух- и

Таблица 6. Общее содержание металла и параметры мессбауэровских спектров некоторых железосодержащих ПФЦ (1, 3), ОФЦ (2), сополимеров ТНПК и тиомочевины (4 и 5), полученных в растворе в нитробензоле

Сополимер, №	Время синтеза, ч	ΣFe, мас. %	*I*, мм/с	*E*, мм/с	Тип иона железа	Концентрация ионов железа, %
1*	9	8.06	0.34	0.76	Fe^{+3}	74
			0.15	2.31	Fe^{+2}	26
2**	9	3.4	0.38	0.90	Fe^{+3}	84
			0.19	1.84	Fe^{+2}	16
3***	9	6.9	0.33	0.84	Fe^{+3}	65
			0.25	2.19	Fe^{+2}	35
4*	10	10.3	0.32	0.80	Fe^{+3}	81
			0.13	1.90	Fe^{+2}	19
5*	10	17.3	0.33	0.19	Fe^{+3}	84
			0.80	1.82	Fe^{+2}	16

Примечание. Концентрация раствора в нитробензоле 3.5–6.0 мол. %; $T = 140$°C; соотношение исходных реагентов 1 : 2 : 0.6 (сополимер 4) и 1 : 4 : 0.6 (сополимер 5).

* Нефракционированный продукт.

** ОФЦ-Fe, растворимый в ДМФА.

*** ПФЦ-Fe.

Таблица 7. Содержание свободных групп CN и магнитные характеристики некоторых ПФЦ (1, 2) и сополимеров ТНПК и мочевины (3–8), полученных при соотношении ТНПК : мочевина = 1 : 60 (3–6) и 1 : 56 (7 и 8)

Образец, №	Условия получения		$A_{C\equiv N}$, отн. ед.	ΔH, Э	$I \times 10^{-19}$, спин/г
	время, ч	T, °C			
1*	7	285	1.6	2.0	2.3
2*	7	305	1.3	1.6	8.2
3**	10	145	0	3.5	2.0
4***	18	145	0.6	4.6	0.2
5***	28	145	1.9	4.2	0.5
6***	18	145	0.3	4.4	0.3
7*	10	145	0	5.8	0.02
8*	20	145	0	9.0	0.1

* Не растворим в органических растворителях.
** Сополимер, после переосаждения из концентрированной H_2SO_4 в воду.
*** Нефракционированный продукт.

трехвалентному железу, присутствующему в этих образцах в разных соотношениях.

Ранее [7] аналогичные параметры мессбауэровских спектров были обнаружены как у ОФЦ-Fe и ПФЦ-Fe, так и у фталоцианина Fe (**ФЦ-Fe**). На основании того, что во ФЦ-Fe ионы железа могут находиться только в окне азапорфинового цикла, в работе [7] был сделан вывод, что найденные значения I и E характеризуют ионы железа, находящиеся в окне азапорфинового цикла. Сопоставляя величины I и E из работы [7] и полученные в настоящей работе, можно сделать вывод, что и в исследуемых сополимерах ионы железа присутствуют в центре азапорфинового макроцикла. При этом, если Fe^{+3} аналогичен иону железа в ФЦ-Fe, то Fe^{+2}, находясь в цикле, связан с дополнительными аксиальными электронодонорными лигандами, которыми могут быть и фрагменты мочевины или тиомочевины. При обработке сополимеров ДМФА часть последнего также может координировать с некоторыми ионами железа, изменяя спиновое состояние части Fe^{+2} от $S = 1$ на $S = 0$.

Отметим, что исследуемые соединения всегда содержат ионы как двух-, так и трехвалентного железа, независимо от того, какая соль была использована в реакции – хлорное или хлористое железо. Это с очевидностью свидетельствует, что сополимеризация ТНПК с мочевиной (тиомочевиной), как и полициклотетрамеризация ТНПК, сопровождается окислительно-восстановительными процессами.

Таким образом, наличие азапорфиновых макроциклов в структуре полученных соединений с очевидностью вытекает из спектральных данных, представленных выше.

О том, что структура сополимеров содержит фрагменты второго сомономера, указывает наличие серы в сополимерах тиомочевины. Концентрация серы в таких сополимерах, определенная титрометрическим методом сожженных по Шонингеру образцов, составляла 3–12% в зависимости от способа получения (табл. 2–4).

Наиболее четкое подтверждение наличия фрагментов мочевины и тиомочевины в макромолекуле было получено при изучении спектров ЭПР исследуемых сополимеров.

Поскольку ширина сигнала ЭПР соотносится со степенью делокализации носителя “спина” (так называемое “сужение движением”), спектры ЭПР могут характеризовать размеры областей непрерывного сопряжения в образце, а сравнение спектров полученных сополимеров и ПФЦ, имеющих, как известно, непрерывную цепь сопряжения по макромолекуле, может указывать на сходство или различия в строении макромолекул этих объектов.

Характеристики спектров ЭПР ряда полученных сополимеров приведены в табл. 4 и 7. Видно, что величина ΔH для сополимеров колеблется в пределах 5–9 Э, в то время как для ПФЦ и ОФЦ она заметно меньше и находится в интервалах 1.5–2 и 2.5–3 Э соответственно [8–10].

Ранее [9] при сопоставлении характеристик спектров ЭПР безметаллических фталоцианинов (**ФЦ**), олиго- и полифталоцианинов было обнаружено сужение сигнала в ряду ФЦ–ОФЦ–ПФЦ. Это свидетельствует, по нашему мнению, о большей степени делокализации электронов в этом ряду и хорошо согласуется с данными более ранних работ. Так, в работе [10] показано, что уменьшение ширины линии ЭПР коррелирует с увеличением размеров областей сопряжения в исследуемых соединениях.

Тот факт, что ширина линии ЭПР сополимеров значительно больше, чем в случае ПФЦ и

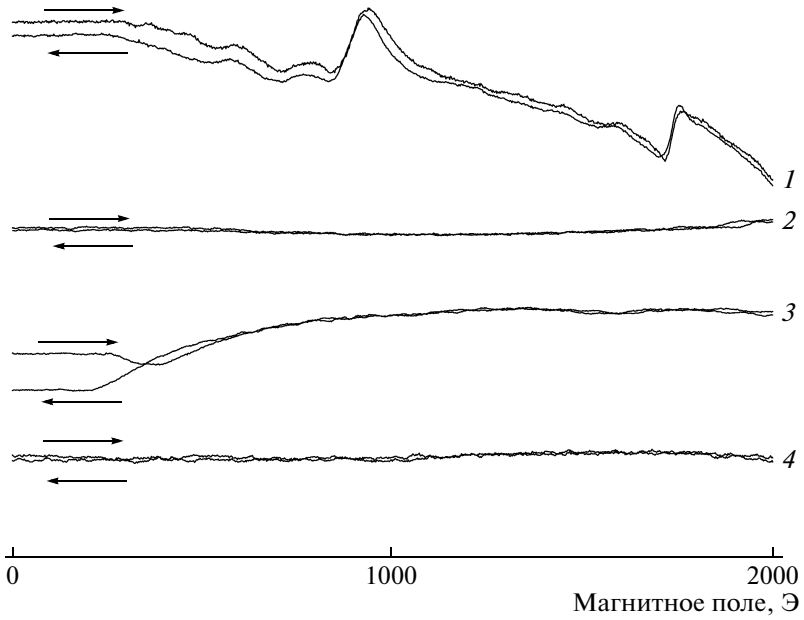


Рис. 2. Гистерезис сигнала ЭПР безметаллических образцов некоторых сополимеров ТНПК и мочевины (*1*–*3*), сополимеров ТНПК и тиомочевины (*4*), указывающий на существование остаточной намагниченности. Стрелками показано направление изменения магнитного поля (табл. 7, образцы 8 (*1*), 7 (*2*) и 6 (*3*); табл. 4, образец 5 (*4*)).

ОФЦ, доказывает то, что область непрерывного сопряжения в сополимерах значительно меньше, чем в полифталоцианинах и даже в олигофталоцианинах.

На меньшие размеры областей непрерывного сопряжения в сополимерах сравнительно с ПФЦ и даже ОФЦ указывает и уменьшение величин электрической проводимости сополимеров сравнительно с ОФЦ и ПФЦ [11].

Это может быть связано с тем, что в ходе сополимеризации фрагменты мочевины (тиомочевины), внедряясь в макромолекулу, располагаются между азапорфиновыми макроциклами, препятствуя переносу носителя "спина" между макроциклами. Вполне вероятно, что указанные фрагменты могут и обрамлять макроциклы, тем самым препятствуя и межмолеклярному переносу носителя.

Уменьшение размеров и областей непрерывного сопряжения в сополимерах сравнительно с ПФЦ и даже ОФЦ служит бесспорным доказательством образования соединений, содержащих азапорфиновые макроциклы с фрагментами мочевины (тиомочевины) между ними.

Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств методом ЭПР показало, что все полученные сополимеры парамагнитны. Спектр ЭПР всех безметалличеких соединений представляет собой одиночную линию с $g \approx 2.003$ (рис. 1).

Интенсивность сигнала в зависимости от способа получения составляет 10^{18}–10^{20} спин/г (табл. 4 и 7). Такое содержание парамагнитных центров соответствует литературным данным [12], полученным для различных типов соединений, содержащих азапорфиновые макроциклы (моно- и поликристаллы фталоцианинов, полиазапорфины и пр). Концентрация парамагнитных центров существенно увеличивается с ростом температуры и времени синтеза, что согласуется с данными температурных измерений спектров ЭПР в ОФЦ и ПФЦ [8, 9].

Большая степень локализации электронов в сополимерах, по сравнению с образцами ОФЦ и ПФЦ, подтверждается также результатами исследования релаксационных характеристик спектров ЭПР, полученных методом "кривых насыщения" [13].

В целом зависимости амплитуды и ширины линии ЭПР от микроволновой мощности для полученных сополимеров указывают на неоднородный характер насыщения. Форма линий ЭПР ближе к лоренцевой, чем к гауссовой, с заметными отклонениями на "крыльях" спектра.

Кроме узкого сигнала некоторые образцы, а именно полученные в массе при 145–200°C, обнаруживают гистерезис микроволнового поглощения (рис. 2), что свидетельствует о ненулевой остаточной намагниченности образца и на присутствие в нем ферромагнитной фазы [14–17]. Следует отметить, что сополимеры, синтезированные в нитробензоле при той же температуре

или в массе при более высокой температуре (например, при 300°C), ферромагнетизмом не обладали. Интересно, что в образцах, демонстрирующих ферромагнетизм, меньше концентрация парамагнитных центров, дающих узкий сигнал. При этом появляются заметные сигналы поглощения в области низких полей (рис. 2), что характерно для ферромагнетиков.

Можно предположить, что в расплаве мочевины (тиомочевины) при низких температурах синтеза (145–200 и 200°C) создаются условия для образования своеобразных зародышей, способствующих возникновению магнитноупорядоченных областей, обусловливающих ферромагнитные свойства образующихся сополимеров.

В настоящее время обнаружено значительное число случаев ферромагнетизма соединений, для которых магнитное упорядочение, с точки зрения классической теории магнетизма, представляется чем-то необычным [18]. Общим свойством таких систем является пространственная неоднородность, сопровождающаяся наличием дефектов структуры. Это характерно в частности для наночастиц или кластеров [19]. Возможно, в исследованных нами сополимерах существуют пространственно ограниченные области типа кластеров, в которых реализуются условия, необходимые для возникновения магнитного упорядочения. В пользу возможности возникновения пространственно ограниченных областей в сополимерах свидетельствует, в частности, уширение линии ЭПР, обусловленное, как мы полагаем, уменьшением степени делокализации электронов из-за прерывания цепи сопряжения. Низкая температура синтеза, благоприятствующая появлению ферромагнитных свойств, возможно, способствует образованию пространственно ограниченных областей (кластеров), создающих связанную структуру при более высокой температуре синтеза.

О том, что ферромагнитные свойства полученных сополимеров не связаны с возможными примесями, косвенно свидетельствуют следующие проведенные нами опыты. При делении образца на несколько частей в каждой порции был обнаружен такой же сигнал, как и до деления. Кроме того, величина гистерезиса для некоторых сополимеров, полученных в ходе разных синтезов, была практически одинаковой. Это в свою очередь указывает на то, что предложенный метод синтеза позволяет получать полимеры, воспроизводимые по структуре и свойствам. Последнее подтверждается также и совпадением различных электрических и физико-химических характеристик таких образцов сополимеров [20].

Результаты исследования образцов с железом, марганцем и медью выявили свойство, характерное для металлсодержащих моно- и поликристаллических фталоцианинов [12]: в образце, содержащем парамагнитный ион (Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}), наблюдается только сигнал ЭПР этого иона; узкий сигнал свободных радикалов обнаружен не был. Исчезновение узкого сигнала можно объяснить открытием дополнительного канала релаксации магнитной энергии для системы магнитных центров со спином S = 1 : 2 через магнитную подсистему переходных ионов. Аналогичное явление наблюдается, например, в сложных оксидах меди $R = Ba_2Cu_2O_5$, для которых при замещении немагнитного R = Y на магнитные R = Gd, Ho, Er исчезает сигнал ЭПР меди [21].

Таким образом, при проведении сополимеризации ТНПК с мочевиной или тиомочевиной образуются сополимеры, макромолекулы которых состоят из азапорфиновых макроциклов, соединенных между собой фрагментами мочевины или тиомочевины.

Полученные сополимеры устойчивы при нагревании на воздухе до 300–400°C, характеризуются различной кристалличностью и парамагнитными свойствами.

Сополимеры, полученные в массе при 145–200°C, обнаруживают слабые ферромагнитные свойства (остаточную намагниченность).

Предложенный метод синтеза рассматриваемых сополимеров может быть перспективным для дальнейших поисков ферромагнитных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шерле А.И., Промыслова В.В., Шапиро Н.И., Эпштейн В.Р., Берлин А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1258.
2. *Шерле А.И., Промыслова В.В., Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н.* // Матер. комплекса науч. мероприятий стран СНГ. Науч. конф. Одесса, 1997. С. 54.
3. *Шерле А.И., Кокшаров Ю.А., Промыслова В.В., Щербакова И.М.* // Тр. науч. конф. отдела полимеров и композиционных материалов. Звенигород, 2006. С. 27.
4. Краткий справочник химика. Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
5. *Norrel S.I., Pohl H.U.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 913.
6. *Eaton S.S., Eaton G.R.* // Analytical Instrumentation Handbook / Ed. by G.W. Ewing. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 767.
7. *Эпштейн В.Р., Копыловский Ю.Б., Кучеров А.В., Суздалев И.П., Шерле А.И.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2699.
8. *Кокшаров Ю.А., Шерле А.И., Тихонов А.Н.* // Synth. Met. 2005. Т. 149. С. 19.
9. *Кокшаров Ю.А., Промыслова В.В, Шерле А.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1067.

10. *Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д., Нижний С.В.* // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 10. С. 1733.

11. *Дулов А.А., Кокшаров Ю.А., Абрамова Л.А., Шерле А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1506.

12. *Boas J.F., Fielding P.E., MacKay A.G.* // Aust. J. Chem. 1974. V. 27. P. 7.

13. *Weil J.A., Bolton J.R.* Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications. Hoboken; New Jersey: Wiley-VCH, 2007.

14. *Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 913.

15. *Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И.* // Тр. 5 Всерос. конф. “Физика и химия элементарных химических процессов”. Черноголовка, 1997. С. 315.

16. *Кокшаров Ю.А., Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 185611.

17. *Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И.* // Конф. стран СНГ. “Вибротехнология 1999”. Одесса, 1999. С. 10.

18. *Coey J.M.D.* // Solid State Sci. 2005. № 7. P. 660.

19. *Shinohara T., Sato T., Taniyama T.* // Phys. Rev. Lett. 2003. № 91. P. 197201.

20. *Шерле А.И., Абрамова Л.А., Промыслова В.В.* // Тр. науч. конф. отдела полимеров и композиционных материалов. М., 2008. С. 47.

21. *Koksharov Yu.A., Gippius A.A., Moshchalkov V.V., Mill B.V., Zoubkova J., Gudenko S.V., Mezhuev A.N.* // Physica. C. 1991. V. 185–189. P. 1151.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 213–222

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.955

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩЕГО ЧЕТВЕРТИЧНУЮ АМИНОГРУППУ

© 2011 г. Н. П. Евлампиева*, М. Ю. Горшкова, И. Ф. Волкова**, Э. С. Григорян**, А. А. Лезов*, А. П. Хурчак* , Е. И. Рюмцев***

** Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета 198504 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1*

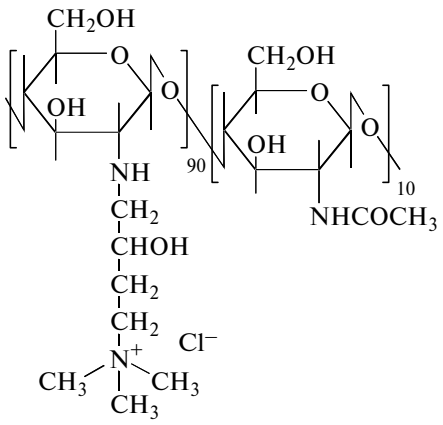
*** Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН 119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 21.05.2010 г.
Принята в печать 03.08.2010 г.

Исследован гомологический ряд производного хитозана – N-[(2-гидрокси-3-триметиламмоний)пропил]хитозана в смеси 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa методами вискозиметрии, статического и динамического светорассеяния. Найдены абсолютные значения ММ и получены скейлинговые соотношения для характеристической вязкости, коэффициента поступательной диффузии и гидродинамического радиуса молекул. Для указанной системы полимер–растворитель установлено среднее значение гидродинамического инварианта $A_0 = (3.4 \pm 0.1) \times 10^{-15}$ кг м^2/с^2 град моль$^{1/3}$. Определена величина равновесной термодинамической жесткости цепи модифицированного хитозана (20 ± 2) нм, которая, как и параметры скейлинговых соотношений, свидетельствует о принадлежности исследованного производного к классу жесткоцепных полимеров. Показано, что в избранном смешанном растворителе при близких степенях полимеризации молекулы модифицированного хитозана имеют более компактные размеры по сравнению с немодифицированным аналогом.

Практическое применение хитозана – деацетилированного производного хитина – постоянно расширяется, что объясняется его биосовместимостью, биодеградируемостью, нетоксичностью для человеческого организма и ярко выраженной антимикробной активностью. Хитозан традиционно используется в виде гелей, пленочных покрытий на раны и ожоги, а также покрытий, улучшающих биосовместимость имплантантов. В последние годы ведутся интенсивные исследования, направленные на создание систем доставки лекарственных препаратов и генетического материала в живую клетку с использованием этого полисахарида [1–3]. Однако практическому применению хитозана в новых областях часто препятствуют его нерастворимость в подавляющем большинстве органических растворителей и ограниченная растворимость в водно-солевых растворах при физиологических значениях pH и ионной силы.

Улучшения растворимости хитозана можно добиться за счет снижения его ММ, степени деацетилирования или получения различных производных. К сожалению, все перечисленные способы имеют недостатки, наиболее общим и существенным из которых является уменьшение количества аминогрупп в цепи полимера, что отрицательно влияет на биологическую активность, затрудняет получение коньюгатов хитозана с биологически активными веществами и дестабилизирует полиэлектролитные комплексы на его основе [4, 5]. Химическая модификация хитозана также может приводить к композиционной неоднородности его производных и образованию значительного количества побочных продуктов [6–9]. Но в то же время химическая модификация, помимо улучшения растворимости, позволяет получать производные хитозана, обладающие некоторыми важными преимуществами по сравнению с исходным полисахаридом. К числу таких производных относится N-[(2-гидрокси-3-триметиламмоний)пропил]хитозан (**ГТПХ**), получаемый в солевой форме при взаимодействии хитозана с глицидилтриметиламмоний хлоридом [10–12]:



E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

N-[(2-гидрокси-3-триметиламмоний)пропил]-хитозан является однородным по структуре высокозаряженным поликатионом, растворимым во всем диапазоне pH за счет наличия концевой четвертичной аминогруппы в каждом введенном боковом заместителе [10, 11]. При этом вторичная аминогруппа мономерного звена ГТПХ не утрачивает способность (де)протонироваться при изменении кислотности среды, как было показано в работе [12], что представляет особый интерес для разработки биосовместимых и биодеградируемых средств доставки генетического материала и лекарственных веществ в клетки. Дополнительным преимуществом ГТПХ является его достаточно высокая ММ, необходимая для обеспечения стабильности транспортных систем на основе водорастворимых полимеров, в частности хитозана [13].

Молекулярные свойства ГТПХ детально еще не исследовались. В упомянутых выше работах [11, 12] ММ образцов ГПХ определялась не абсолютными методами с использованием соотношений Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады, полученных для немодифицированного хитозана. Между тем для решения задачи создания транспортных систем совершенно необходимо располагать точной информацией о ММ и гидродинамическом поведении полимера-носителя. В случае биологически активных полимеров такая информация чрезвычайно важна, поскольку биологическая активность, токсичность, распределение по органам и тканям, длительность циркуляции как самих полимеров, так и транспортных систем доставки лекарств на их основе, определяются, главным образом, ММ и размерами макромолекул.

Исследование биологически активных полимеров в растворах осложняется их полиэлектролитной природой, что накладывает дополнительные требования на условия анализа. В данной работе гомологический ряд из 6 образцов ГТПХ изучали в 0.33 M CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa – растворителе, полностью подавляющем полиэлектролитные эффекты, методами вискозиметрии, статического и динамического светорассеяния. Были определены значения M_w членов ряда, их характеристическая вязкость [η], коэффициенты поступательной диффузии D_0, размеры макромолекул, установлены скейлинговые соотношения Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады между [η], D_0, размерами и M_w, а также равновесная термодинамическая жесткость макромолекул ГТПХ. Кроме того, в работе проведено сопоставление молекулярных свойств ГТПХ и немодифицированных хитозанов, исследованных ранее в аналогичных условиях [14–16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат хитозана производства Закрытого акционерного общества “Биопрогресс” (степень деацетилирования хитина ~90%, массовая доля золя менее 5%) осаждали из кислых растворов NaOH и лиофильно высушивали, как описано в работе [17]. Образцы хитозана с разными ММ получали деполимеризацией очищенного хитозана по методу [18]. К 1%-ным растворам хитозана в 6 об. % уксусной кислоте добавляли по 4 мл свежеприготовленного раствора $NaNO_2$ с концентрацией 0.14–2.8 мг/мл и выдерживали 1 ч при 303 K, постоянно перемешивая. Далее реакционную смесь высаживали в двукратный избыток холодного осадителя (70% MeOH + 30% водного аммиака), собирали осадок на фильтре Шота, промывали водой, затем ацетоном и сушили в вакууме до постоянной массы. Состав определяли с помощью элементного анализа. Структуру образцов подтверждали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Степень деацетилирования образцов рассчитывали из данных ЯМР ^1H и потенциометрии.

Модифицированный хитозан ГТПХ получали обработкой образцов хитозана по адаптированной методике [11]. К дисперсии 0.8 г (5.0 ммоль) хитозана в 16 мл дистиллированной воды добавляли при непрерывном перемешивании при 353 K каждые 2 ч тремя равными порциями (15.0 ммоль) глицидил(триметиламмоний) хлорид. Через 10 ч реакционную смесь высаживали в 30 мл ацетона и хранили 12 ч при температуре 277 K. Ацетон декантировали, гелеобразный продукт растворяли в 24 мл смеси вода : метанол (2 : 1), фильтровали и высаживали в 75 мл смеси ацетон : этанол (4 : 1). Осадок собирали на фильтре Шота, экстрагировали двое суток этанолом в аппарате Сокслета и высушивали в вакууме. Водный раствор ГТПХ диализовали 48 ч на мембране “Spectra/Por CE MWCO500” против бидистиллированной воды и лиофильно высушивали. Степень кватернизации определяли по данным спектроскопии ЯМР ^1H и методом химического анализа на содержание хлора.

Средняя степень деацетилирования полученных образцов ГТПХ составляла 85%, средняя степень кватернизации 90%.

Растворитель 0.33 M CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa готовили, используя бидистиллированную воду, ледяную уксусную кислоту и тригидрат ацетата натрия квалификации х.ч. (“Вектон”, Санкт-Петербург, Россия). Образцы ГТПХ растворяли в течение 1–2 суток непосредственно в 0.33 M CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa при комнатной температуре.

Определение молекулярных характеристик образцов ГТПХ в 0.33 M CH_3COOH + 0.2 M

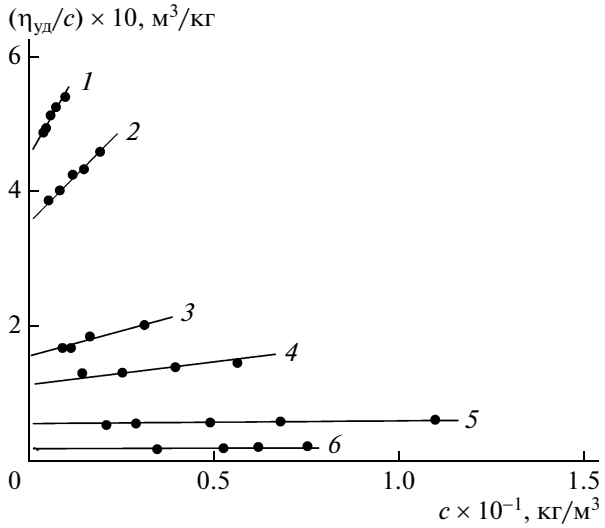


Рис. 1. Зависимость величины $\eta_{уд}/c$ от концентрации c растворов образцов ГТПХ в 0.33 М CH_3COOH + + 0.2 М CH_3COONa. Номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1.

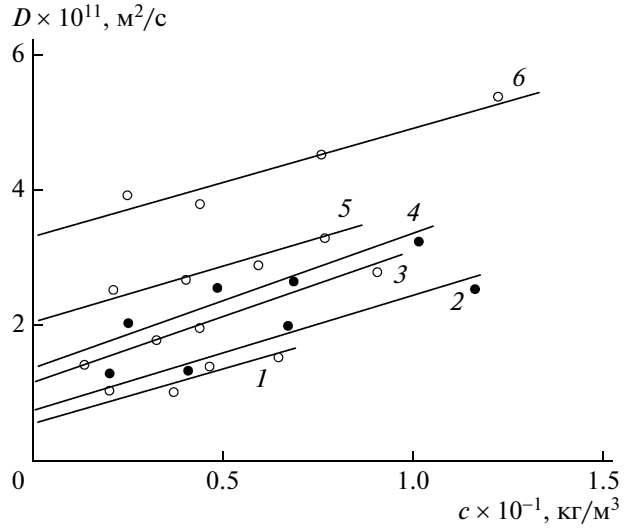


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии D для образцов ГТПХ в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa. Номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1.

CH_3COONa проводили при 298 K. При указанной температуре растворитель имел следующие характеристики: плотность 1.02×10^3 кг/м^3, вязкость 1.165×10^{-3} Па с, показатель преломления 1.3395.

Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 0.33 М CH_3COOH + + 0.2 М CH_3COONa 67.1 с. Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли по Хаггинсу, графически экстраполируя величину $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации раствора (рис. 1) [19]

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c + ..., \quad (1)$$

где $\eta_{уд}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c = (t - t_0)/t_0 c$, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно; t и t_0 – время течения в вискозиметре раствора и растворителя; c – концентрация полимера в растворе; k' – постоянная Хаггинса, соответствующая наклону линейной зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$.

Поскольку ГТПХ неограниченно растворим в воде, вискозиметрические свойства образцов, помимо 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa, изучали также и в H_2O + 0.2 М NaCl. Для этого ГТПХ растворяли в бидистиллированной воде, добавляя 0.2 М NaCl только после полного растворения полимера. Целью этой части работы было установление соотношения Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады, удобного для экспресс-определения ММ модифицированных хитозанов.

Величины $[\eta]$ и постоянные Хаггинса k', определенные для образцов ГТПХ в двух использованных растворителях, приведены в табл. 1.

Исследование статического и динамического светорассеяния растворов образцов в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa проводили на установке "PhotoCor Complex" ("Фотокор", Россия), в комплект которой входили коррелятор реального времени "PhotoCor-FC" (288 каналов, 20 нс), гониометр, термостат со стабилизацией в пределах ±0.05 K, источник света He–Ne-лазер ($\lambda_0 = 632.8$ нм) мощностью 25 мВт. Перед измерением светорассеяния растворы подвергали фильтрации и центрифугированию. Измерения проводили при углах рассеяния $\theta = 30°–130°$. Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью программы "DynaLS" методом обратного преобразования Лапласа [20], что позволяло анализировать функции распределения рассеивающих частиц в растворе по временам релаксации τ.

Коэффициенты поступательной диффузии D молекул ГТПХ в растворе определяли из наклонов зависимостей обратного времени релаксации $1/\tau = Dq^2$ от квадрата амплитуды вектора рассеяния $q = (4\pi n_0/\lambda_0)\sin(\theta/2)$, где n_0 – показатель преломления растворителя, λ_0 – длина волны источника света [20]. Коэффициент поступательной диффузии D_0 (рис. 2) макромолекул определяли согласно экстраполяционному соотношению:

$$D_0 = \lim_{c \to 0} D \quad (2)$$

В области концентраций $c < 1.5 \times 10$ кг/м^3 зависимости (2) были линейны и подчинялись закономерности $D = D_0 + k_D c$. Для исследованной серии образцов получили среднее значение $k_D = (1.46 \pm \pm 0.05) \times 10^{-12}$ м^5/кг с.

Таблицы 1. Гидродинамические характеристики образцов ГТПХ в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa

Образец, №	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta] \times 10$, $м^3/кг$	$D_0 \times 10^{11}$, $м^2/с$	$R_h \times 10^{10}$, м	$R_g \times 10^{10}$, м	R_g/R_h^*	$A_0^* \times 10^{15}$, кг $м^2/с^2$ град моль$^{1/3}$	$[\eta] \times 10$, $м^3/кг$ (H_2O + 0.2 М NaCl)
1	700	4.46 ($k' = 0.41$)	0.62	302	600	1.99	3.53	4.30 ($k' = 0.39$)
2	560	3.61 ($k' = 0.39$)	0.71	264	460	1.74	3.50	2.81 ($k' = 0.44$)
3	250	1.59 ($k' = 0.41$)	1.20	156	260	1.82	3.44	1.79 ($k' = 0.40$)
4	200	1.23 ($k' = 0.31$)	1.39	135	210	1.56	3.40	1.21 ($k' = 0.35$)
5	110	0.56 ($k' = 0.35$)	2.12	88	150	1.71	3.30	0.63 ($k' = 0.42$)
6	50	0.33 ($k' = 0.40$)	3.39	55	100	1.82	2.99	0.32 ($k' = 0.33$)

Примечание. В скобках приведены константы Хаггинса.

* Среднее значение $A_0 = (3.4 \pm 0.1) \times 10^{-15}$ кг $м^2/с^2$ град моль$^{1/3}$ для образцов ГТПХ соответствует гидродинамическому инварианту для других полисахаридов $A_0 = (3.4–3.2) \times 10^{-15}$ кг $м^2/с^2$ град моль$^{1/3}$ [15]; средняя величина $R_g/R_h = (1.8 \pm 0.2)$ соответствует теоретическому отношению размеров $R_g/R_h = 1.78$ для статистически свернутых полимерных клубков в растворителях, близких к идеальным [19].

Гидродинамический радиус R_h макромолекул рассчитывали, используя экспериментальные значения D_0 и соотношение Стокса–Эйнштейна для частиц сферической формы:

$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D_0 \qquad (3)$$

(k – постоянная Больцмана).

Из измерений статического светорассеяния, применяя метод двойной экстраполяции Зимма (рис. 3), определяли величины средневесовой массы молекул M_w и их радиусы инерции R_g согласно соотношению

$$Hc/R_\theta = (1/M_w)(1 + q^2R_g^2/3) + 2A_2c \qquad (4)$$

Здесь R_θ – релеевский фактор, $H = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2/\lambda_0^4 N_A$ – оптическая постоянная, $dn/dc = \lim_{c \to 0}[(n - n_0)/c]$ – инкремент показателя преломления растворенного полимера, n_0 и n – показатели преломления растворителя и раствора при концентрации вещества c; N_A – число Авога-

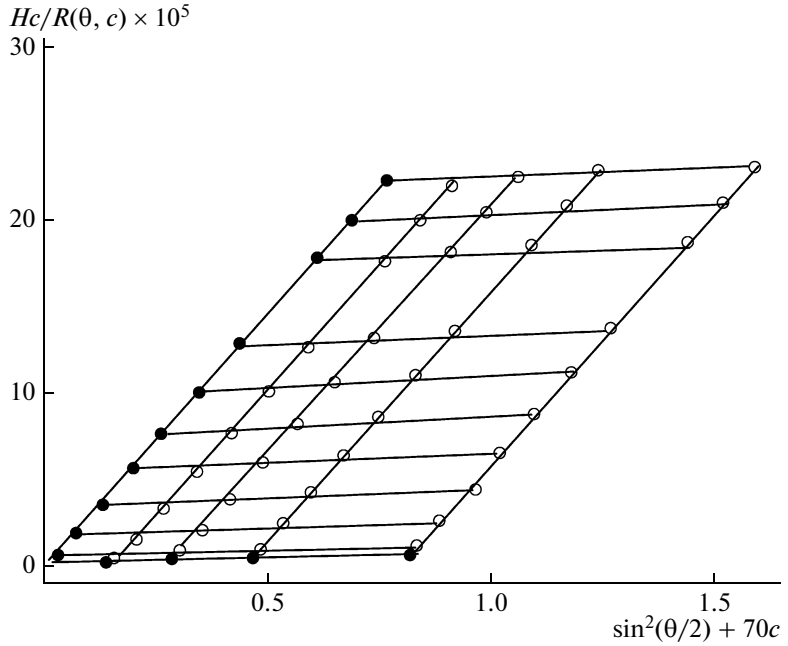


Рис. 3. Двойная экстраполяция (диаграмма Зимма) интенсивности светорассеяния для растворов образца 2 ГТПХ в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa при c = 1.162, 0.671, 0.409 и 0.203 × 10 кг/$м^3$.

Таблица 2. Параметры соотношения $[\eta] = K_\eta M^a$ для хитозана при различной степени деацетилирования и вариациях состава растворителя

Растворитель	T, K	Степень деацетилирования, %	$K_\eta \times 10^3$	a	Литература
0.2 M CH_3COOH + 0.1 M CH_3COONa	303	69	0.104	1.12	[27]
		84	1.424	0.96	
		91	6.589	0.88	
		100	16.80	0.81	
0.2 M CH_3COOH + 0.1 M CH_3COONa	303	92	5.26	0.88	[11]
0.2 M CH_3COOH + 0.1 M CH_3COONa	303	97	10.86	0.83	[11]
0.1 M CH_3COOH + 0.2 M NaCl	298	~80	1.81	0.93	[28]
0.2 M CH_3COOH + 0.1 M CH_3COONa + 4 M мочевина	298	90	0.893	0.71	[29]
0.33 M CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa	298	90	0.138	0.85	[14]
0.33 M CH_3COOH + 0.3 M NaCl	298	82	3.41	1.02	[15]

дро, A_2 – второй вириальный коэффициент [19–21].

Следует отметить, что при исследовании растворов хитозана и его производных методом светорассеяния всегда фиксируется некоторое количество агрегированных частиц, причина образования которых остается дискуссионной [22–24]. Частицы крупных размеров, намного превышающих молекулярные, были зафиксированы и в растворах исследованного нами модифицированного хитозана, но при анализе корреляционных функций моду, соответствовавшую молекулярным размерам, всегда можно было выделить однозначно. Доля агрегатов в растворах ГТПХ была невелика.

Инкремент показателя преломления dn/dc ГТПХ в 0.33 M CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa определяли, используя образец 1 (табл. 1), на дифференциальном рефрактометре-интерферометре, описанном в работе [25]. Измерения проводили в двухсекторной кювете длиной $1.085 \times \times 10^{-2}$ м. Полученное значение $dn/dc = (0.15 \pm \pm 0.01) \times 10^{-3}$ м^3/кг для ГТПХ в пределах экспериментальной погрешности не отличалось от dn/dc для немодифицированного хитозана и dn/dc для фракций хитозана в 0.33 M CH_3COOH + 0.3 M NaCl [15, 16]. Для сравнительных измерений использовали образец немодифицированного хитозана, имеющего степень деацетилирования 90%. Для этого образца хитозана были определены следующие молекулярные характеристики: $M_w = (200 \pm 20) \times 10^3$, $[\eta] = (4.03 \pm 0.09) \times 10^{-1}$ м^3/кг ($k' = 0.44$), коэффициент поступательной диффузии $D_0 = (0.7 \pm 0.1) \times 10^{-11}$ м^2/с.

Экспериментальные значения M_w, D_0, R_h и R_g для образцов гомологического ряда ГТПХ приведены в табл. 1. Соотношения между R_h и R_g, также представленные в табл. 1, хорошо соответствуют теоретическим значениям отношения R_g/R_h для статически свернутых немодисперсных полимерных клубков [19, 26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на то что ГТПХ легко растворялся в воде и водно-солевых растворах, молекулярные характеристики полученного гомологического ряда образцов были исследованы в смеси 0.33 M CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa. Главным аргументом в пользу такого выбора было наличие литературных данных о гидродинамических свойствах хитозанов различного происхождения в указанном [14] или подобных растворителях [15, 16, 27–29]. Сопоставляя молекулярные свойства полученного производного хитозана со свойствами немодифицированного аналога в условиях, обеспечивающих полное экранирование заряженных групп, мы имели возможность выявить особенности гидродинамического поведения цепей ГТПХ.

Молекулярные свойства производных хитозана в слабокислых водных растворителях обычно полагают полностью подобными свойствам исходного полисахарида и считают скейлинговые соотношения, известные для хитозана, пригодными для определения ММ химически модифицированных образцов [11, 12]. Такое упрощение некорректно, поскольку хитозан проявляет сильную зависимость свойств от условий среды и средней степени деацетилирования. Об этом свидетельствуют представленные в табл. 2 значения параметров соотношения Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады для хитозанов с различной степенью деацетилирования в условиях полного подавления полиэлектролитного эффекта. Общая тенденция, которую можно отметить, заключается в увеличении параметра a от 0.7 до значений поряд-

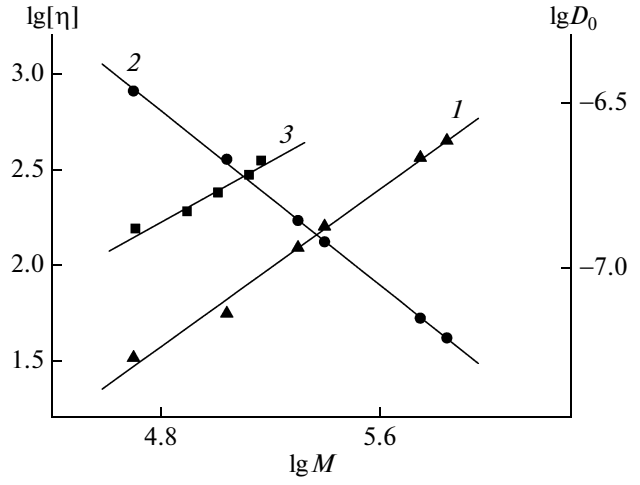


Рис. 4. Зависимости характеристической вязкости [η] (*1*) и коэффициента поступательной диффузии D_0 (*2*) от ММ для образцов ГТПХ, а также [η] от ММ для хитозана (степень деацетилирования 90%, [14]) (*3*) в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa в билогарифмических координатах.

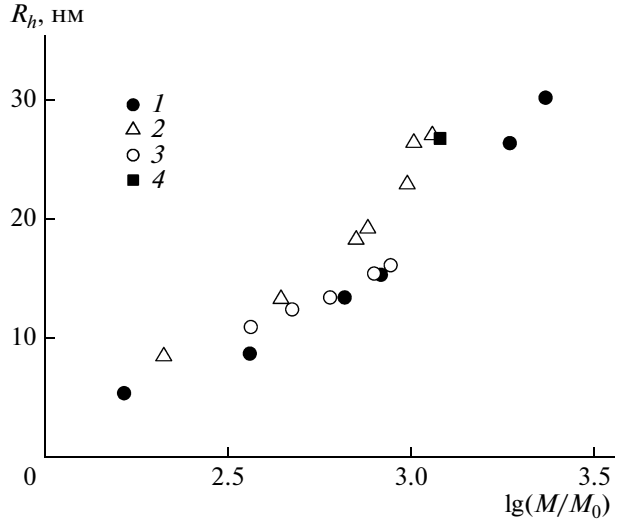


Рис. 5. Зависимость гидродинамического радиуса R_h молекул в 0.33 М CH_3COOH с добавкой ацетата натрия от логарифма степени полимеризации M/M_0 в гомологических рядах ГТПХ (*1*) и хитозанов (*2, 3*) с разной степенью деацетилирования [14, 15]; *4* – образец немодифицированного хитозана.

ка единицы и выше при снижении степени деацетилирования хитозана до 70–80%. При этом параметр K_η может отличаться более, чем на порядок, даже при близких величинах степени деацетилирования (см. K_η для хитозанов при степени деацетилирования ~90%).

Таким образом, табл. 2 демонстрирует зависимость численных коэффициентов соотношений Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады для хитозана от степени деацетилирования, температуры и компонентов уксуснокислого растворителя, а также убеждает в том, что при химической модификации хитозана, приводящей к изменению состава и расположения заряженных групп, необходимо определять собственное соотношение Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады для каждого производного этого полисахарида.

Молекулярная масса образцов в исследованном гомологическом ряду изменяется в четырнадцатикратном интервале (табл. 1), что вполне достаточно для надежного определения скейлинговых соотношений. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости lg[η] и lgD_0 от lgM_w для образцов ГТПХ в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa, из которых были получены соотношения:

$$[\eta] = (0.47 \pm 0.03) \times 10^{-3} M^{1.02 \pm 0.05}$$
$$D_0 = (0.39 \pm 0.04) \times 10^{-3} M^{-0.65 \pm 0.02} \quad (5)$$

Скейлинговое соотношение для гидродинамического радиуса R_h молекул ГТПХ имеет вид

$$R_h = (0.46 \pm 0.04) \times 10^{-10} M^{0.65 \pm 0.02}$$

Показатели степени в соотношениях (5) характерны для жесткоцепных протекаемых макромолекул в растворах [30].

Сопоставление соотношений (5) с аналогичными соотношениями для хитозана с близкой степенью деацетилирования (6), которые были определены в том же растворителе и при той же температуре [14], позволяет сделать заключение об их существенном отличии, а следовательно, и об отличии в гидродинамическом поведении молекул ГТПХ и хитозана в одинаковых условиях

$$[\eta] = 0.138 \times 10^{-3} M^{0.85}$$
$$D_0 = 0.188 \times 10^{-4} M^{-0.43} \quad (6)$$

Зависимость lg[η] от lg$M$ для хитозана по данным работы [14] также приведена на рис. 4. Хорошо видно, при одинаковых ММ образцы хитозана обладают существенно бóльшими величинами [η], чем образцы ГТПХ, а значит, отличаются и размеры макромолекул этих полимеров в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa. При этом ГТПХ имеет более компактные размеры, хотя его мономерное звено почти в 2 раза тяжелее, чем мономерное звено хитозана. Различие в M_0 (M_0 – ММ мономерного звена) этих полимеров учтено на рис. 5, где показаны зависимости средних гидродинамических размеров R_h, рассчитанных по формуле (3), от логарифма степени полимеризации M/M_0 для ГТПХ и хитозана (степень деацетилирования 90%, [14]) в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa, а также хитозана (степень деацетилирования 82%, [15]) в 0.33 М CH_3COOH + 0.3 М

NaCl. Здесь следует принимать во внимание, что коэффициенты диффузии и R_h хитозанов получены из данных поступательной изотермической диффузии их молекул, основанных на ином методе усреднения, нежели динамическое рассеяние света [21]. Тем не менее сравнительное построение рис. 5 подтверждает вывод, сделанный выше (см. рис. 4): различие в размерах молекулярных клубков хитозанов и ГТПХ сохраняется.

ГТПХ имеет довольно длинный боковой заместитель у 90% мономерных звеньев, что должно было бы увеличивать размеры его молекулярных клубков в растворе по сравнению с хитозаном. Именно так, к примеру, ведут себя не несущие заряженных групп производные целлюлозы, размеры клубков которых обычно увеличиваются с удлинением боковых заместителей у этого полисахарида [30]. По-видимому, в отличие от незаряженных полисахаридов взаимодействие заряженных групп ГТПХ сказывается на гидродинамическом поведении этого полимера.

Согласно общим представлениям о гидродинамическом поведении макромолекул, имеющих одну и ту же основную цепь, но отличающихся структурой боковых заместителей, подобные различия в размерах могут быть обусловлены либо неодинаковой равновесной жесткостью полимерных цепей, либо неодинаковым термодинамическим качеством растворителя для каждой системы полимер–растворитель.

Полученные нами данные статического светорассеяния свидетельствуют о некотором ухудшении термодинамических условий в системе ГТПХ–0.33 М CH_3COOH–0.2 М CH_3COONa по сравнению с растворами хитозана в том же растворителе. Из построения диаграммы Зимма (рис. 3), согласно соотношению (4), по величине наклона концентрационной зависимости светорассеяния при $\theta = 0$ можно определить второй вириальный коэффициент A_2, характеризующий термодинамические условия в растворе полимера [20, 21]. Анализ данных статического светорассеяния в растворах образцов ГТПХ и немодифицированного образца хитозана в 0.33 М CH_3COOH + + 0.2 М CH_3COONa показал, что для последнего величина A_2 несколько выше. Среднее значение для всех образцов ГТПХ $A_2 = (5 \pm 1) \times 10^{-4}$ моль м^3/кг^2, тогда как для немодифицированного хитозана $A_2 = 7 \times 10^{-4}$ моль м^3/кг^2. Это, конечно, может качественно объяснить уменьшение гидродинамических размеров молекул ГТПХ по сравнению с размерами молекул хитозанов в одном и том же растворителе, однако достаточно высокая погрешность определения A_2 все-таки не позволяет однозначно трактовать результаты сравнения, представленные на рис. 5. Чтобы сделать окончательный вывод, нужно определить

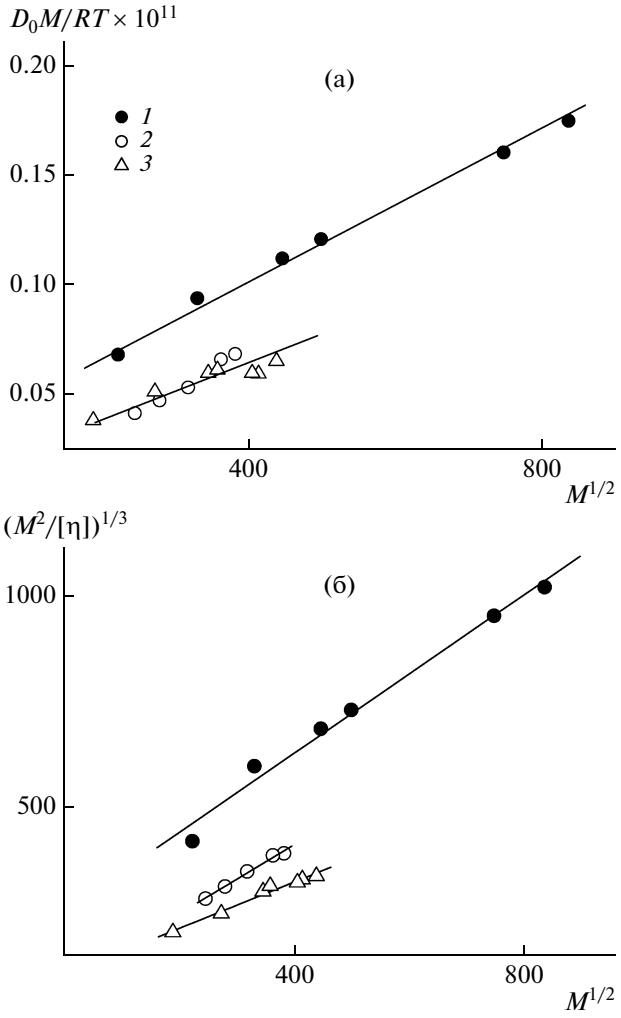


Рис. 6. Зависимости D_0M/RT от $M^{1/2}$ (а) и $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$ (б) для гомологических рядов ГТПХ (*1*), хитозана в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa (*2*) и 0.33 М CH_3COOH + 0.3 М NaCl (*3*). Степень деацетилирования хитозана 90 (*2*) и 82% (*3*).

равновесную термодинамическую жесткость цепей ГТПХ.

Используя значения характеристической вязкости [η], коэффициентов поступательной диффузии D_0 и ММ членов гомологического ряда полимера, это можно сделать, применив классическое построение (7) теории поступательного трения макромолекулярных цепей с учетом их протекаемости, моделируемых персистентным ожерельем [31] или персистентным сфероцилиндром [32], или же известное построение (8), предложенное в работе [33]:

$$DM/RT = (1/P_\infty N_A \eta_0)(M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + (M_L/3\pi N_A \eta_0) M^{1/2} [\ln(A/d) - Q] \quad (7)$$

$$(100M^2/[\eta])^{1/3} = (R/P_\infty N_A\eta_0)(M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + (RM_L/3\pi N_A A_0)M^{1/2}[\ln(A/d) - Q] \quad (8)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; $P_\infty = 5.11$ – гидродинамическая постоянная Флори; A – длина статистического сегмента Куна; $M_L = M_0/\lambda$ – молекулярная масса, приходящаяся на единицу длины цепи; $\lambda = 0.515$ нм – длина проекции глюкозидного цикла на направление роста цепи; A_0 – гидродинамический инвариант [30]; d – диаметр полимерной цепи; численный коэффициент Q не совпадает в упомянутых выше теориях, он равен 1.43 в теории [31] или 1.056 в работе [32].

Литературные данные демонстрируют существенные расхождения в оценке равновесной жесткости цепей хитозана. Длина статистического сегмента Куна хитозана по разным источникам характеризуется величиной от 11 [14] до 30 нм [29], но, несомненно, это полимер с повышенной жесткостью по сравнению с типично гибкоцепными полимерами, сегмент Куна которых обычно не превышает 5 нм [30]. Это оправдывает выбор теоретических соотношений (7) и (8) для описания гидродинамических свойств цепей ГТПХ.

На рис. 6а приведено построение $D_0M/RT = f(M^{1/2})$, а на рис. 6б построение $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$ для гомологических рядов ГТПХ, хитозана (степень деацетилирования 90%, по данным работы [14]) и хитозана (степень деацетилирования 82%, фракции образца 4 [15]). Величину равновесной жесткости A, согласно соотношениям (7) и (8), можно получить из наклона зависимостей на рис. 6а и 6б, а отсекаемый на оси ординат отрезок при условии $M \longrightarrow 0$ позволяет определить гидродинамический диаметр d молекул полимера в растворе. При расчетах величин A и d использовали экспериментальное значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.4 \times 10^{-15}$ кг м^2/с^2 град моль$^{1/3}$ (табл. 1), $M_L = 58 \times 10^7$ кг/моль м (рассчитана с учетом степени деацетилирования 85%) для ГТПХ, $M_L = 32.08 \times 10^7$ кг/моль м для хитозана со степенью деацетилирования 90% и $M_L = 32.73 \times 10^7$ кг/моль м для хитозана со степенью деацетилирования 82%.

На рис. 6а видно, что хитозаны с разной степенью деацетилирования очень близки по своим конформационным свойствам, поэтому точки, соответствующие этим хитозанам, аппроксимировали одной прямой. Из этого построения получили следующие значения: $A = (16 \pm 2)$ нм, $d = (0.5 \pm 0.1)$ нм для ГТПХ и $A = (19 \pm 2)$ нм, $d = (0.5 \pm 0.1)$ нм для немодифицированных хитозанов.

Построение, приведенное на рис. 6б, которое аккумулирует данные трех независимых методов исследования, привело к следующему результату для ГТПХ: $A = (20 \pm 2)$ нм, $d = (0.5 \pm 0.1)$ нм. Для хитозана со степенью деацетилирования 82% в этом случае получили $A = (23 \pm 2)$ нм, $d = (0.5 \pm \pm 0.1)$ нм и $A = (16 \pm 2)$ нм, $d = (0.5 \pm 0.1)$ нм для хитозана со степенью деацетилирования 90%. Определенные нами величины равновесной жесткости хитозанов близки к соответствующим величинам, полученным для них ранее в работах [14–16].

Проведенное сопоставление позволяет заключить, что в пределах погрешности равновесная жесткость и гидродинамический диаметр всех трех полимеров (ГТПХ и двух хитозанов с разной степенью деацетилирования) близки по величине в растворителе, полностью экранирующем заряженные группы полимеров. Значит, конформационные свойства молекул немодифицированного и модифицированного хитозана в CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa оказались одинаковыми. Здесь важно напомнить, что равновесная термодинамическая жесткость полимеров, являющихся полиэлектролитами, определяется суммой вкладов скелетной жесткости и электростатического взаимодействия заряженных групп в их цепях, которое весьма чувствительно к условиям внешнего окружения. Поэтому сделанный выше вывод о том, что конформационные свойства и ГТПХ, и хитозана в 0.33 M CH_3COOH + + 0.2 M CH_3COONa соответствуют свойствам эквивалентной свободносочлененной цепи с длиной статистического сегмента ~20 нм, свидетельствует в то же время об изменившемся балансе отмеченных выше факторов, влияющих на равновесную жесткость рассматриваемых полимеров.

Действительно, хорошо известно, что жесткость цепи хитозана в значительной степени зависит от вклада электростатической составляющей. Этот вывод следует из сопоставления длины сегмента Куна хитозана и его ближайшего незаряженного структурного аналога – целлюлозы, равновесная жесткость молекул которой оценивается величиной примерно в 2 раза меньшей (~9.5 нм), чем у хитозана [34, 35]. Очевидно, что изменения, произведенные в химической структуре хитозана при использованном методе модификации, могли повлиять как на скелетную, так и на электростатическую составляющую равновесной жесткости ГТПХ за счет удлинения боковой цепи и появления несущей заряд четвертичной аминогруппы, удаленной от основной цепи полисахарида. Однако ответ на эти вопросы требует дополнительных исследований, поскольку выделить электростатическую составляющую жесткости полиэлектролита, как правило, весьма непросто [36].

Таким образом, модификация хитозана четвертичными аминогруппами, удаленными от основной цепи на расстояние, сравнимое с разме-

рами глюкозидного цикла, не изменила конформационные параметры макромолекул A и d, но очевидно повлияла на соотношение вкладов термодинамической и электростатической составляющих жесткости цепи хитозана, проявившегося в снижении величины второго вириального коэффициента и уменьшении гидродинамических размеров ГТПХ в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa по сравнению с немодифицированным хитозаном (рис. 5).

Если формальным образом сопоставить параметры скейлинговых соотношений для ГТПХ (уравнения (5)) и хитозанов с различной степенью деацетилирования, которые приведены в табл. 2, то можно сделать вывод о соответствии между величинами a и K_η для ГТПХ и хитозанов, имеющих степень деацетилирования от 69 до 84%. Качественно из подобного сопоставления можно заключить, что модификация, реализованная в ГТПХ, оказалась эквивалентна по своим результатам снижению степени деацетилирования исходного хитозана, которое способствует улучшению его растворимости в воде.

Молекулярные массы образцов ГТПХ, определенные в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa, и величины их характеристических вязкостей в другом растворителе H_2O + 0.2 М NaCl (табл. 1) использовали для установления еще одного соотношения Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады

$$[\eta] = (0.95 \pm 0.05) \times 10^{-3} M^{0.96 \pm 0.05} \quad (9)$$

Здесь следует обратить внимание на практическое совпадение значений [η] и постоянных Хаггинса k' (табл. 1), и, как следствие, на близость параметров скейлинговых соотношений (9) и (5) для образцов ГТПХ в растворителях с различными pH. Это означает, что модифицированный хитозан гораздо менее чувствителен к условиям растворяющей среды, чем исходный аналог, который полностью растворим в воде только при невысоких ММ, и его свойства сильно зависят от pH и ионной силы растворителя [11, 26]. Подобие вискозиметрических свойств ГТПХ в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa и H_2O + 0.2 М NaCl также означает, что размеры и форма его молекул в этих растворителях должны быть близки, поэтому выводы о конформационных свойствах модифицированного хитозана в 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa, сделанные выше, можно считать справедливыми и для системы ГТПХ–H_2O–2М NaCl.

Авторы выражают благодарность Г.М. Павлову за предоставленную возможность провести измерения инкрементов показателя преломления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu W.G., Yao K.D.* // J. Controlled Release. 2002. V. 83. № 1. P. 1.
2. *Mintzer M.A., Simanek E.C.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 259.
3. *Mao S., Sun W., Kissel T.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2009. doi:10.1016/j.addr.2009.08.004.
4. *Strand S.P., Danielsen S., Christensen B.E., Varum K.M.* // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 6. P. 3357.
5. *Ильина А.В., Варламов В.П.* // Матер. XIII Междунар. конф. “Современные перспективы в исследованиях хитина и хитозана”. Казань, 2001. С. 280.
6. *Domard A., Rinaudo M., Terrassin C.* // Int. J. Biol. Macromol. 1986. V. 8. № 4. P. 175.
7. *Le Dung P., Milas M., Rinaudo M., Desbrieres J.* // Carbohydr. Polym. 1994. V. 24. № 3. P. 209.
8. *Runarsson O.V., Holappa J., Jonsdottir S., Steinsson H., Masson M.* // Carbohydr. Polym. 2008. V. 74. № 3. P. 740.
9. *Stepnova E.A., Tikhonov V.E., Babushkina T.A., Klimova T.P., Vorontsov E.V., Babak V.G., Lopatin S.A., Yamskov I.A.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 6. P. 2414.
10. *Loubaki E., Sicsic S., Le Goffic F.* // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 4. P. 379.
11. *Lim S.H., Hudson S.M.* // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. № 2. P. 313.
12. *Горшкова М.Ю., Волкова И.Ф., Изумрудов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 1. С. 60.
13. *Boussif O., Lezoualch F., Zanta M.A., Mergny M.D., Scherman D., Demeneix B., Behr J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 7297.
14. *Гамзазаде А.И., Шлимак В.М., Скляр А.М., Штыкова Э.В., Павлова С.А., Рогожин С.В.* // Acta Polym. 1985. V. 36. № 8. P. 420.
15. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
16. *Погодина Н.В., Евлампиева Н.П., Хрусталев А.З., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 240.
17. *Chavasit V., Kienzle-Sterzer C., Torres J.A.* // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 3. P. 223.
18. *Huang M., Khor E., Lim L.-Y.* // Pharm. Res. 2004. V. 21. № 3. P. 344.
19. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
20. Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications / Ed. by W. Brown. Oxford: Clarendon Press, 1993.
21. *Berne B.J., Pecora R.* Dynamic Light Scattering. New York: Wiley, 1976.
22. *Anthonsen M.W., Varum K.M., Hermansson A.M., Smidsrod O., Brant D.A.* // Carbohydr. Polym. 1994. V. 25. № 1. P. 13.
23. *Buhler E., Rinaudo M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 2098.
24. *Volkov E.V., Sitnikova N.L., Khokhlov A.R.* // Biomacromolecules. 2001. V. 2. № 2. P. 483.

25. *Павлов Г.М.* // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Вып. 3. 1988. № 18. С. 89.

26. *Williams R.J.P., Fernandes D.L.* // Dynamic Properties of Biomolecular Assemblies / Ed. by S.E. Harding, A.J. Row. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1988. P. 276.

27. *Wang W., Bo Sh., Li Sh., Quin W.* // Int. J. Biol. Macromol. 1991. V. 13. № 10. P. 291.

28. *Roberts G., Domszy J.* // Int. J. Biol. Macromol. 1982. V. 4. № 6. P. 374.

29. *Muzzarelli R.* Chitin. London: Pergamon Press, 1977.

30. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

31. *Hearts J.E., Stockmayer W.H.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.

32. *Yamakawa H., Fujii M.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.

33. *Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.

34. *Любина С.Я., Кленин С.И., Стрелина И.А., Троицкая А.В., Хрипунов А.Н., Уринов Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 244.

35. *Погодина Н.В., Мельников А.Б., Евлампиева Н.П.* // Химия древесины. 1984. № 6. С. 3.

36. *Schmitz K.S., Yu J.-W.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 484.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 223–232

УДК 541.64:542.943.5

МОДИФИКАЦИЯ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОЗОНОСТОЙКОСТИ ИХ СОВУЛКАНИЗАТОВ С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ

© 2011 г. Н. М. Ливанова*, В. А. Шершнев, М. В. Дудник**, Ю. О. Андреасян*, А. А. Попов***

**Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.И. Ломоносова 117571 Москва, пр. Вернадского, 86*

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.
Принята в печать 25.07.2010 г.

Модификация этиленпропилендиеновых эластомеров путем присоединения фрагментов ускорителя или атомов хлора для улучшения их совместимости с бутадиен-нитрильными каучуками и снижения скорости озонной деструкции полидиеновой матрицы эффективна только в случае низкой стереорегулярности пропиленовых звеньев в этиленпропилендиеновых сополимерах, если сшивающая система введена в бутадиен-нитрильный каучук. При высокой изотактичности пропиленовых фрагментов цепей этиленпропилендиеновых эластомеров их модификация приводит к снижению озоностойкости сшитой смеси при любом способе введения вулканизующей системы.

В работах [1–4] установлено, что состав этиленпропилендиеновых эластомеров (**СКЭПТ**) и стереорегулярность пропиленовых звеньев влияют на особенности формирования межфазного слоя в сшитых смесях с бутадиен-нитрильными каучуками (**БНК**). При пероксидном сшивании СКЭПТ возможна оценка плотности межфазного слоя и количества сшивок в нем по отклонению равновесной степени набухания совулканизатов от аддитивных значений в неполярном селективном растворителе *н*-гептане (метод Заппа) [5, 6]. Отклонение в сторону увеличения обусловлено слабым межфазным взаимодействием термодинамически несовместимых полимеров, один из которых содержит полярные звенья. В таких системах возможна лишь локальная взаиморастворимость сегментов неполярных участков цепей с меньшей степенью сшивания компонентов, чем таковая у фаз [7–10]. При серной вулканизации СКЭПТ установленные закономерности сохраняются.

В работе [11] исследовано влияние модификации СКЭПТ отечественного производства прогревом с ускорителем и серой на свойства совулканизатов с БНКС-28. Были использованы сополимеры различного состава и стереорегулярности пропиленовых последовательностей. При этом показано, что структурные характеристики СКЭПТ обусловливают эффективность модификации при совмещении с БНК с целью улучшения таких свойств сшитых смесей, как озоностойкость и физико-механические показатели.

В данной работе изучены свойства совулканизатов БНК с различным содержанием полярных акрилонитрильных звеньев (**АН**-звеньев) со СКЭПТ, к макромолекулам которых присоединены фрагменты ускорителя или атомы хлора. Интересна оценка влияния на совмещение полярных сополимеров с неполярными эластомерами, к которым присоединены полярные группы или атомы, способные к химическому взаимодействию с диеновыми или АН-звеньями. Исследованы свойства смесей в зависимости от способа введения вулканизующей системы в БНК или смесь эластомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили гетерофазные сшитые смеси БНК и СКЭПТ состава 70 : 30 (по массе), представляющие собой систему взаимопроникающих сшитых сеток. Использовали промышленный БНК марок БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 с содержанием АН-звеньев 18, 28 и 40 мас. % и вязкостью по Муни (при 100°C) 40–50, 45–65 и 45–70 усл. ед. соответственно. Они содержат не более 5 мас. % стеарата кальция и 0.35 мас. % ионола. Потеря массы при сушке составляла не более 0.8%. Изменение массы вулканизата в смеси изооктан–толуол не более 65, 34 и 25% для БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 соответственно. Растворимость в метилэтилкетоне у

E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru (Ливанова Надежда Михайловна).

Таблица 1. Изомерный состав бутадиеновых звеньев в БНК

Марка БНК	Содержание звеньев, %		
	транс-1,4	1,2	*цис*-1,4
БНКС-18	82.0	8.2	9.8
БНКС-28	76.4	14.4	9.2
БНКС-40	93.0	4.4	2.6

всех марок БНК не менее 95%. Методом ИК-спектроскопии определено содержание *транс*-1,4-, 1,2- и *цис*-1,4-звеньев бутадиена (полосы 967, 911 и 730 $см^{-1}$) [12] с использованием коэффициентов экстинкции [13] (табл. 1).

СКЭПТ отечественного производства различаются по составу и стереорегулярности пропиленовых звеньев. Потери массы при сушке составляют не более 0.5%, массовая доля золы – не более 0.2%, ванадия – не более 0.008%, спиртотолуольного экстракта – не более 4%, антиоксиданта нафтама-2 или агидола-2 – в пределах 0.15–0.30%. Эластокам 7505 содержит не более 0.1 мас. % золы, 0.15% стабилизатора агидола-2 и имеет потерю массы при сушке не более 0.1%.

Вязкость по Муни, содержание этиленовых, пропиленовых звеньев и этилиденнорборнена (по данным производителя), степень изотактичности пропиленовых участков цепей СКЭПТ α, определенная ИК-спектроскопически [14, 15], представлены в табл. 2.

Состав серных вулканизующих систем для БНК и СКЭПТ включал стеариновую кислоту, оксид цинка, меркаптобензтиазол, тетраметилтиурамдисульфид и серу [11]. Каждый из каучуков смешивали со своей вулканизующей системой на вальцах при 40–60°C в течение 15 мин. Затем в тех же условиях получали смесь каучуков. Вулканизацию осуществляли при 155°C в течение 20 мин при давлении 19.6 МПа. В процессе смешения каучуков и вулканизации происходило перераспределение вулканизующих агентов [16]. При пероксидной вулканизации СКЭПТ использовали пероксимон F-40 на носителе в количестве 5.5 мас. ч. [3].

С целью улучшения совмещения и сшивания компонентов производили модификацию СКЭПТ двумя способами: прогревом с ускорителем и серой 30 мин при 160°C (в отсутствие сшивания СКЭПТ) и хлорированием СКЭПТ по технологии твердофазной (механохимической) галоидной модификации [17, 18]. Содержание связанного хлора для различных СКЭПТ варьировали от 0.53 до 3.2 ± 0.5 мас. %.

Вулканизующую систему вводили при смешении со СКЭПТ, модифицированным ускорителем с серой, двумя способами: смешивали с БНК, имеющим тот же состав вулканизующей группы, что и в случае использования немодифицированного СКЭПТ, и в смесь эластомеров (общая вулканизующая группа). При использовании хлорированных СКЭПТ вулканизующую систему вводили первым способом.

Озоностойкость смесей исследовали с помощью метода релаксации напряжений при концентрации озона 8.5×10^{-5} моль/л, 30°C и деформации растяжения 30% на релаксометре ИХФ-2 [3, 4]. Скорость релаксации v_p в озоносодержащей среде на стационарном участке, следующем за участком быстрой физической релаксации, отражает кинетику накопления разрывов цепей в диеновой матрице. Эффективность торможения деструкции при введении СКЭПТ $v_p^{отн}$ соответствует кратности снижения ее скорости в присутствии озоностойкого компонента по сравнению с вулканизатом БНК.

Выход на участок низкой скорости релаксации с квазиравновесным напряжением σ^* отражает прочность сетки СКЭПТ, поскольку представляет собой суперпозицию напряжения в ней и в матрице, связанных через межфазные слои [3, 4]. Отсутствие непрерывной структуры СКЭПТ или ее разрушение при растяжении сопровождается спадом напряжения до нуля вследствие прорастания и слияния озонных микротрещин.

Физико-механические испытания совулканизатов проводили по ГОСТ 261-79 на универсальной разрывной машине “Instron” при скорости деформирования 500 мм/мин. Точность измерения прочности на разрыв ±10%.

Таблица 2. Характеристики СКЭПТ

Марка СКЭПТ	η по Муни, усл. ед.	Этилен : пропилен	α, %	Содержание этилиденнорборнена, %
СКЭПТ-40	36–45	70 : 30	29.0	4.0
Эластокам 6305	67	74 : 26	9.5	5.4
СКЭПТ-60(I)	60	60 : 40	13.0	4.0
СКЭПТ-60(II)	62	60 : 40	13.0	6.7
Эластокам 7505	83	60 : 40	9.5	5.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [1, 2] установлено, что наиболее развитый межфазный слой образуется в смесях БНК со СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев в соседстве со стереорегулярными пропиленовыми фрагментами цепей, совмещающимися с одиночными АН-звеньями. Эти СКЭПТ обладают наибольшей эффективностью в торможении озонной деструкции полидиена [3, 4].

При низкой степени изотактичности пропиленовых звеньев α совмещение возможно лишь с бутадиеновыми звеньями БНК. При этом плотность межфазного слоя и количество межфазных сшивок зависит от соотношения изомеров бутадиеновых звеньев, находящихся преимущественно в *транс*-1,4-конфигурации (табл. 1). Чем больше суммарное содержание *цис*-1,4- и 1,2-изомеров, тем выше объем межфазного слоя и степень сшивания фаз [1, 2]. В работе [19] установлено, что изомеры бутадиеновых звеньев, присутствующие в малом количестве и нарушающие геометрическое подобие цепей, уменьшают размер упорядоченных структур, препятствующих межфазному взаимодействию. С ростом содержания полярных АН-звеньев в БНК и уменьшением объема межфазного слоя защитное действие насыщенного компонента снижается.

Этиленовые звенья совмещаются со всеми изомерами бутадиена. Эффективность торможения деструкции цепей бутадиен-нитрильного каучука СКЭПТ с высоким содержанием пропиленовых звеньев с низкой степенью изотактичности минимальна.

В случае серной вулканизации СКЭПТ метод определения степени сшивания фаз в межфазном слое по отклонению равновесной степени набухания $Q_р$ в *н*-гептане от аддитивного значения не применим из-за высокого содержания экстрагируемых веществ в сшитой смеси [5, 6]. Вследствие этого в настоящей работе структура сшитых смесей, интенсивность межфазного взаимодействия и степень сшивания фаз при использовании немодифицированных и модифицированных СКЭПТ оценивали методом равновесного набухания в *н*-гептане [1–6] и толуоле. Определено соотношение количества сшивок и физических узлов по набуханию в этих растворителях $1/Q_г$: $1/Q_т = Q_т/Q_г$. При этом исходили из следующих соображений.

Равновесное набухание БНК в обоих растворителях падает практически пропорционально росту содержания звеньев акрилонитрила (рис. 1). Сшивание смесей осуществляют при использовании одной и той же вулканизующей системы. Уменьшение равновесного набухания является следствием не только роста количества сшивок в БНК в результате увеличения концентрации сшивающих агентов в бутадиеновой части

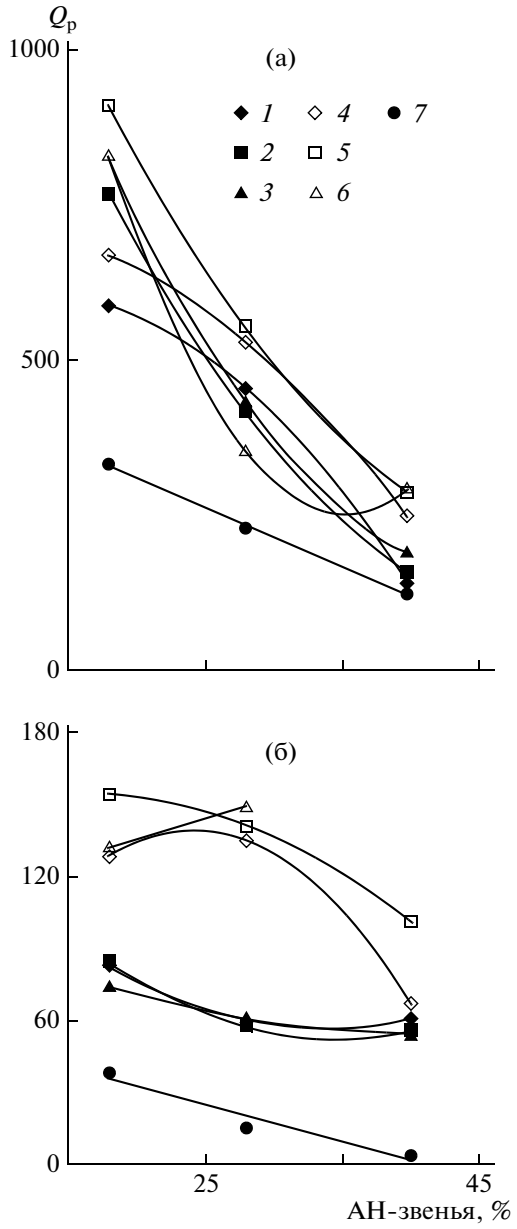


Рис. 1. Зависимость равновесного набухания в толуоле (а) и *н*-гептане (б) совулканизатов БНК с Эластокамом 6305 (*1*, *4*), СКЭПТ-60(I) (*2*, *5*), СКЭПТ-40 (*3*, *6*) немодифицированными (*1–3*) и модифицированными ускорителем с серой (*4–6*), и вулканизатов БНК (*7*) от содержания АН-звеньев.

сополимера, но и изменения сродства растворителя к полимеру [20].

Аналогичные зависимости для совулканизатов нелинейны и величина набухания выше, что объясняется низкой совместимостью компонентов, разрыхлением фаз и формированием переходного слоя с меньшими, чем в фазах, плотностью и степенью сшивания компонентов. Равновесное набухание БНК в *н*-гептане невелико по сравнению с набуханием в толуоле (рис. 1а и 1б,

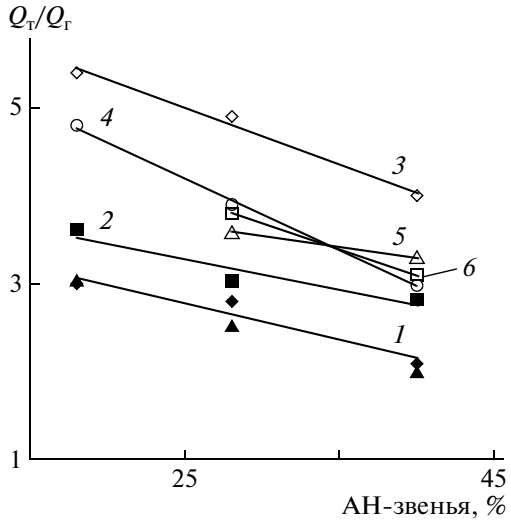


Рис. 2. Зависимость от содержания АН-звеньев в БНК величины $Q_т/Q_г$ совулканизатов БНК с отечественными СКЭПТ и СКЭПТ 712 (DSM) (*1*), R 512 (*2*) пероксидного сшивания; Эластокамом 6305 с 0.53 (*3*) и 1.0 мас. % Cl (*4*), СКЭПТ-40 с 2.0 (*5*) и 3.2 мас. % Cl (*6*) серного сшивания.

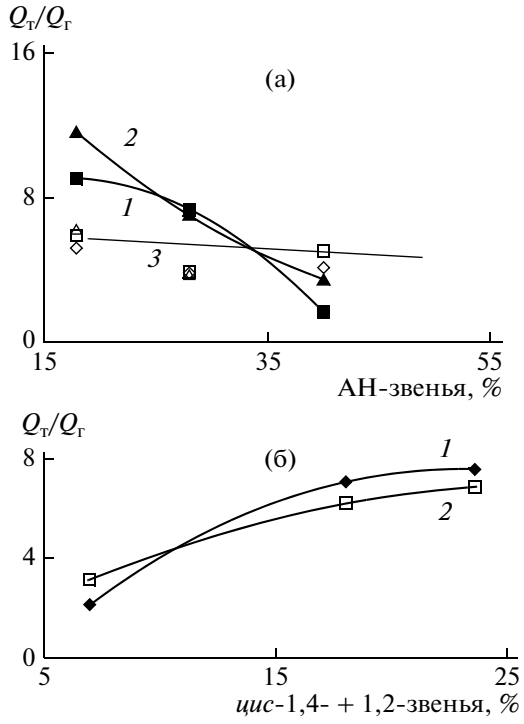


Рис. 3. Зависимость отношения $Q_т/Q_г$ совулканизатов БНК с немодифицированными СКЭПТ-60(I) (*1*) и СКЭПТ-40 (*2*) со СКЭПТ, модифицированными ускорителем (*3*), от содержания АН-звеньев (а), а также совулканизатов БНК с немодифицированным Эластокамом 6305 (*1*) и хлорированным СКЭПТ-60(I) (*2*) от содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев (б).

кривые *7*) и меньше $Q_р$ в *н*-гептане вулканизатов СКЭПТ. Из этого следует, что степень набухания совулканизатов в *н*-гептане отражает в основном степень сшивания фазы СКЭПТ и межфазного слоя. В то же время набухание эластомеров в толуоле показывает общую степень сшивания. Исходя из этого, отношение $Q_т/Q_г$ характеризует долю количества сшивок в фазе СКЭПТ и между фазами от общего количества сшивок.

При пероксидном сшивании отечественных СКЭПТ [1, 3, 4] наблюдается линейная зависимость величины этого отношения с ростом содержания АН в БНК (рис. 2). На наклон кривых влияет различие в интенсивности спада сродства этих растворителей к БНК, поэтому его величина не рассматривается. Таким образом, при пероксидном сшивании СКЭПТ (рис. 2) несколько снижается доля степени межфазного сшивания в общем количестве сшивок с уменьшением объема областей сегментальной растворимости при росте содержания полярных звеньев в БНК. Степень сшивания фазы СКЭПТ в случае использования пероксимона F-40 на носителе [1, 3, 4], не способного к диффузионному перемещению, повидимому, определяется его концентрацией.

Аналогичная зависимость наблюдается для СКЭПТ 712 марки DSM [3] с содержанием пропиленовых звеньев 48 мас. % и степенью изотактичности 11%. Значения $Q_т/Q_г$ для СКЭПТ R 512 пероксидной вулканизации с содержанием пропиленовых звеньев 32 мас. % и $\alpha = 20\%$ выше, чем для СКЭПТ с низкой стереорегулярностью пропиленовых звеньев (рис. 2). Таким образом, для СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев и α характерен бóльший объем межфазного слоя в смесях со всеми БНК.

При серной вулканизации немодифицированных СКЭПТ-60(I) и СКЭПТ-40 наблюдается снижение доли сшивок в межфазном слое от общего количества сшивок ($Q_т/Q_г$) с увеличением содержания полярных звеньев в БНК (рис. 3а). Для СКЭПТ-40 с высокой степенью изотактичности пропиленовых микроблоков (возможно совмещение с одиночными АН-звеньями [1, 2, 4]) обсуждаемая зависимость практически линейна. Для СКЭПТ-60(I) с низкой степенью изотактичности, сегменты которого совмещаются только с бутадиеновыми звеньями БНК, зависимость нелинейная. Доля сшивок в межфазных слоях в смесях с БНКС-18 и БНКС-40 ниже, чем для СКЭПТ-40. С БНКС-28, содержащим наибольшее количество *цис*-1,4- и 1,2-звеньев, способствующих совмещению [1, 2, 4, 19], объем областей сегментальной растворимости для СКЭПТ-60(I) повышенный.

Для Эластокама 6305 с высоким содержанием диена, который совмещается только с участками цепей, содержащими *цис*-1,4- и 1,2-звенья бутадиена [11], наблюдается рост доли сшивок в меж-

Таблица 3. Характеристики вулканизатов СКЭПТ и их совулканизатов с БНК

СКЭПТ	Способ сшивания	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	*m*, %	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	*m*, %	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	*m*, %
		БНКС-28			БНКС-18			БНКС-40		
		Бутадиен-нитрильные каучуки								
		–	0	5.3	–	0	4.2	–	0	1.9
		Эластокам 6305								
Немодифицированный	F-40	2.2	0.11	4.1	11.6	0.34	–	2.0	0	2.3
Немодифицированный	Серное	4.5	0.16	21.0	20.5	0.35	22.3	2.1	0.19	18.7
Модифицированный	Серное	11.2	0.18	4.7	18.3	0.27	3.1	1.8	0.23	11.0
Модифицированный	Серное (общая вулканизующая группа)	6.9	0.20	2.1	–	–	–	1.1	0	1.0
		СКЭПТ-60(I)								
Немодифицированный	F-40	2.8	0.16	4.1	12.1	0.30	–	3.2	0.08	4.1
Немодифицированный	Серное	3.7	0	27.0	49.1	0.28	30.9	2.0	0.15	1.0
Модифицированный	Серное	8.5	0.15	5.0	19.6	0.24	4.1	3.0	0	0
Модифицированный	Серное (общая вулканизующая группа)	1.9	0	1.8	–	–	–	2.7	0	3.0
		СКЭПТ-40								
Немодифицированный	F-40	1.8	0.10	6.9	48.0	0.27	–	2.9	0.15	–
Немодифицированный	Серное	6.4	0.16	27.0	41.6	0.31	27.7	6.2	0.36	23.0
Модифицированный (при 160°C)	Серное	5.7	0.13	8.2	4.5	0	4.9	–	–	–
Модифицированный (при 170°C)	Серное	2.6	0	1.0	–	–	–	–	–	–
Модифицированный (при 160°C)	Серное (общая вулканизующая группа)	1.8	0.07	4.3	–	–	–	–	–	–
		СКЭПТ-60(II)								
Немодифицированный	F-40	1.8	0.13	3.9	–	–	–	–	–	–
Немодифицированный	Серное	5.7	0.18	26.3	–	–	–	–	–	–
Модифицированный	Серное	4.8	0.12	3.6	–	–	–	–	–	–
Модифицированный	Серное (общая вулканизующая группа)	5.1	0.18	5.8	–	–	–	–	–	–

фазном слое с увеличением содержания этих изомеров (рис. 3б).

В табл. 3 приведены данные по эффективности защиты БНК от воздействия озона с помощью различных СКЭПТ: кратность снижения скорости озонной деструкции $v_p^{отн}$ и прочность сетки СКЭПТ σ*. Там же указано количество *m* зольфракции в *н*-гептане или толуоле. Приведены данные для смесей со СКЭПТ при пероксидном и серном сшивании последних, модификации их ускорителем с серой при введении вулканизующей системы в БНК или смесь эластомеров (общая вулканизующая группа).

Следует отметить, что озонозащитное действие немодифицированных СКЭПТ при их серном сшивании выше по сравнению с пероксидным. Это согласуется с более высокими значениями $Q_т/Q_г$ для указанных смесей (рис. 2 и 3). Исключение составляют СКЭПТ-60(I) с низким содержанием диена и Эластокам 7505 с высокой вязкостью по Муни в смесях с БНКС-28 (σ* = 0).

Немодифицированный СКЭПТ-40 с очень высокой степенью изотактичности пропиленовых микроблоков (29%) наиболее эффективно тормозит озонную деструкцию БНК (табл. 3). Сегменты цепей таких СКЭПТ [1–4] совмещаются не только с бутадиеновыми, но и одиночными полярными звеньями БНК, благодаря чему увеличивается объем межфазного слоя с локальным снижением плотности сшивок [1–4]. Вследствие этого в смеси с БНКС-28 (максимальный объем областей сегментальной растворимости) [1–4, 19] прочность сетки σ* СКЭПТ-40 так же, как и дру-

гих СКЭПТ, ниже, чем в совулканизатах с БНК с иным содержанием АН-звеньев.

В отличие от СКЭПТ-40 сополимеры с низкой стереорегулярностью пропиленовых звеньев (Эластокам 6305 и СКЭПТ-60(I)), совмещающиеся только с бутадиеновыми звеньями, менее эффективно защищают диеновый эластомер от озонной деструкции (табл. 3). При высоком содержании диена СКЭПТ-60(II) довольно хорошо защищает БНКС-28 в отличие от Эластокама 7505 с более низким содержанием этилиденнорборнена и высокой вязкостью по Муни. Для последнего при пероксидном сшивании $\nu_p^{отн} = 1.9$, $\sigma^* = 0.10$, а при серном – $\nu_p^{отн} = 2.3$, тогда как $\sigma^* = 0$.

При высокой первоначальной эффективности СКЭПТ-40 его модификация ускорителем с серой, в лучшем случае, не приводит к увеличению озоностойкости смеси. Увеличение температуры прогревания с ускорителем и серой с 160 до 170°C в смесях с БНКС-28 сопровождается снижением озоностойкости. В работе [11] этот эффект объяснен с привлечением метода ЭПР-спектроскопии. Показано, что в СКЭПТ-40 с очень высокой степенью изотактичности пропиленовых звеньев присутствуют упорядоченные области, образованные пропиленовыми последовательностями, а также смешанного состава, состоящие из этиленовых и пропиленовых участков цепей. Температурная обработка СКЭПТ-40 в процессе модификации с распадом пропиленовых надмолекулярных структур (максимальная температура распада 170°C [21]) с их формированием при охлаждении приводит к концентрации химических реагентов в относительно небольших по объему неупорядоченных областях. Как показано в работе [11], с ростом температуры модификации молекулярная динамика фазы СКЭПТ-40 в совулканизатах затормаживается. Это свидетельствует о внутрифазном сшивании СКЭПТ, которое подтверждается значительным снижением количества золь-фракции в совулканизатах с ростом температуры прогревания с ускорителем и серой (табл. 3). В результате затрудняется совмещение компонентов и снижается озонозащитное действие СКЭПТ.

В отличие от СКЭПТ-40 модификация ускорителем с серой Эластокама 6305 и СКЭПТ-60(I) в смесях с БНКС-28 с высоким содержанием *цис*-1,4- и 1,2-изомеров [4, 11] приводит к повышению озоностойкости смесей как по величине $\nu_p^{отн}$, так и σ^* (табл. 3).

В смесях с БНКС-18 и БНКС-40 с более высокой упорядоченностью *транс*-1,4-звеньев (меньшим содержанием *цис*-1,4- и 1,2-изомеров), вследствие ухудшения совмещения [19], их эффективность не повышается. В наименее совместимых сшитых смесях с БНКС-40 с минимальным объемом зон сегментальной растворимости модификация Эластокама 6305 дает незначительный эффект, а СКЭПТ-60(I) с низким содержанием диена приводит к ухудшению совмещения и сшивания фаз с падением величины σ^* до нуля (деформация 30%).

По данным ЭПР молекулярная подвижность в вулканизатах Эластокама 6305 и его совулканизатах с БНК до и после модификации ускорителем с серой одинаковая и выше, чем в СКЭПТ-40 [11]. В этих СКЭПТ отсутствуют упорядоченные структуры пропиленовых звеньев, распадающиеся при высоких температурах. Полный распад флуктуационных структур, образованных звеньями этилена, происходит при 140°C, что ниже температуры вулканизации. Температурная обработка эластомера (160°C) не приводит к ухудшению его совмещения с БНК.

Модификация СКЭПТ-60(II) с высоким содержанием диена для повышения озоностойкости совулканизатов не эффективна (табл. 3). Модификация Эластокама 7505 с высокой вязкостью по Муни также не приводит к повышению озоностойкости смеси на основе БНКС-28 ($\nu_p^{отн} = 2.6$, $\sigma^* = 0$).

При использовании модифицированных СКЭПТ количество золь-фракции в совулканизатах значительно снижается вследствие увеличения степени сшивания фазы СКЭПТ.

Для СКЭПТ, модифицированных ускорителем с серой, отношение $Q_т/Q_г$ практически одинаково (рис. 3а). Различия в интенсивности взаимодействия СКЭПТ с фазой БНК разной полярности нивелируются, поскольку они определяются количеством связанных радикалов ускорителя. Последние взаимодействуют с серой с участием активатора вулканизации ZnO и α-метиленовыми группами диенового звена, а также третичными атомами углерода АН-звена. Это приводит к увеличению числа сшивок на всей межфазной границе (а не только в областях сегментальной растворимости) и общего количества сшивок. Таким образом, отношение $Q_т/Q_г$ для смесей с модифицированными СКЭПТ не отражает степень сшивания компонентов в межфазном слое.

Из полученных данных следует, что при модификации СКЭПТ ускорителем с серой повышение озоностойкости было достигнуто только для совулканизатов на основе БНКС-28 при использовании эластомеров с преимущественно атактической конфигурацией пропиленовых звеньев и содержанием диена 4 и 5.4%.

В табл. 4 приведены данные для смесей с немодифицированными и хлорированными СКЭПТ по доле сшивок в фазе СКЭПТ и межфазном слое от общего количества сшивок ($Q_т/Q_г$), кратности снижения озонной деструкции БНК в смесях по

Таблица 4. Величины $Q_т/Q_г$, $v_р^{отн}$ и σ* для смесей с немодифицированными и хлорированными СКЭПТ

Характеристика СКЭПТ	$Q_т/Q_г$	$v_р^{отн}$	σ*, МПа	$Q_т/Q_г$	$v_р^{отн}$	σ*, МПа	$Q_т/Q_г$	$v_р^{отн}$	σ*, МПа
	БНКС-18			БНКС-28			БНКС-40		
Эластокам 6305									
Немодифицированный	7.1	20.5	0.35	7.6	4.5	0.16	2.1	2.1	0.19
Хлорированный									
0.53 мас. %	5.4	25.5	0.21	4.9	13.8	0.27	4.0	4.9	0.33
1.0 мас. %	4.7	24.3	0.25	3.9	12.9	0.35	3.0	1.2	0.16
СКЭПТ-60(I)									
Немодифицированный	9.1	49.1	0.28	7.4	3.7	0	1.6	2.0	0.15
Хлорированный									
1.27 мас. %	6.2	13.6	0.19	6.9	12.1	0.21	3.1	3.9	0.26
СКЭПТ-40									
Немодифицированный	–	–	–	7.1	6.4	0.16	3.5	6.2	0.36
Хлорированный									
2.0 мас. %	–	–	–	3.3	2.3	0	3.7	4.7	0.21
3.2 мас. %	–	–	–	3.8	5.6	0.13	3.1	1.8	0.17

сравнению с их вулканизатами $v_р^{отн}$ и прочностью сетки СКЭПТ σ*.

В работах [22–24] показано, что при галогенировании СКЭПТ до 2% галогена входит в непредельный сомономер в α-положении к двойной связи. Это приводит к активации двойной связи, в результате чего повышается скорость сшивания смесей и улучшаются физико-механические свойства, а также приданию бифункциональности. При более высоком содержании хлор входит также и в основную цепь. Присоединение хлора к цепи не имеет статистического характера и приводит к образованию ди- и трихлоридов, обладающих высокой активностью. В процессе хлорирования одновременно происходит дегидрохлорирование с образованием двойной связи в цепи. Это способствует улучшению совулканизации с диеновыми эластомерами. В процессе твердофазной галоидной модификации в результате механодеструкции образуются также концевые макрорадикалы, взаимодействующие с радикалами модификатора.

Из табл. 4 следует, что для смесей на основе БНКС-18 и БНКС-28 характерно снижение доли сшивок в фазе СКЭПТ и в межфазном слое от общего количества сшивок при использовании хлорированных СКЭПТ по сравнению со смесями с немодифицированными эластомерами. Исключение составляют смеси с высоко полярным БНКС-40, для которых $Q_т/Q_г$ с хлорированными СКЭПТ либо больше (Эластокам 6305), либо близки к $Q_т/Q_г$ исходных СКЭПТ. Это является, несомненно, доказательством того, что атомы хлора СКЭПТ интенсивно взаимодействуют с нитрильными группами БНК. Происходит образование привитых сополимеров при взаимодействии с нитрильными группами по механизму, описанному в работе [25].

Видно, что хлорирование Эластокама 6305 с низкой степенью изотактичности вызывает повышение озоностойкости смесей на основе всех БНК, а СКЭПТ-60(I) – на основе БНКС-28 и БНКС-40.

Для смесей с Эластокамом 6305 с различным содержанием связанного хлора наблюдается линейное снижение величины $Q_т/Q_г$ с ростом количества АН-звеньев в БНК (рис. 2). Увеличение содержания связанного хлора в Эластокаме 6305 до 1 мас. % приводит к уменьшению объема областей взаиморастворимости участков цепей эластомеров (рис. 2), что не способствует росту защитного действия СКЭПТ (табл. 4). Наблюдается значительное увеличение скорости озонной деструкции БНКС-40 со снижением прочности сетки СКЭПТ по сравнению с данными для Эластокама 6305 с 0.53 мас. % Cl.

Вследствие высокой реакционной способности атомов хлора по отношению к нитрильным группам БНК при повышенном их содержании сшивание фаз наиболее интенсивно должно происходить в пограничных зонах, где имеется скопление АН-звеньев, а не только в областях сегментальной растворимости. Это, по-видимому, объясняет наличие оптимальной концентрации связанного хлора в Эластокаме 6305, что особен-

Таблица 5. Величина отношения $Q_т/Q_г$ и содержание золь-фракции в совулканизатах БНК с модифицированными СКЭПТ при введении вулканизирующей системы в БНК (числитель) и в смесь эластомеров (знаменатель)

Марка СКЭПТ	$Q_т/Q_г$	m, %	$Q_т/Q_г$	m, %
	БНКС-28		БНКС-40	
Эластокам 6305	3.9/3.3	4.7/2.1	4.1/3.8	18.7/1.0
СКЭПТ-60(I)	3.9/3.6	5.0/1.8	5.1/2.5	1.0/3.0
СКЭПТ-60(II)	3.5/3.2	3.6/5.8	–	–
СКЭПТ-40	3.7/3.0	8.2/4.3	–	–

но ярко проявляется в смесях с БНКС-40 с наименее развитым переходным слоем (табл. 4).

Для повышения озоностойкости смесей имеет значение расположение мест сшивания между эластомерами. Для смесей с немодифицированными СКЭПТ при введении вулканизующих систем отдельно в каждую фазу сшивки локализованы в переходном слое, а с хлорированными СКЭПТ сшивание происходит по всей границе раздела фаз, в том числе на участках с АН-звеньями, где толщина слоя сегментальной растворимости минимальна. Таким образом, сшивание фаз может быть по всей межфазной границе. Поскольку развитие озонных трещин осуществляется по участкам БНК, содержащим бутадиеновые звенья, передача напряжения в вершине растущей трещины на озоностойкий компонент по сшивкам в области сегментальной растворимости эластомеров наиболее эффективно тормозит озонное трещинообразование. Образование химических связей между цепями БНК и СКЭПТ вне этих зон на озоностойкость влияет, возможно, меньше. Этим объясняется более высокая эффективность модифицированных СКЭПТ в смесях с БНКС-28 с наиболее развитым межфазным слоем, а также наличие оптимального содержания хлора.

Для хлорированного СКЭПТ-60(I) с невысоким содержанием диена увеличивается отношение $Q_т/Q_г$ с ростом содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена (рис. 3б). Характер зависимости свидетельствует о том, что происходит интенсивное сшивание в межфазном слое. Этим объясняется низкая скорость деструкции в озоне смеси с БНКС-28 по сравнению с результатами, полученными при модификации ускорителем с серой (табл. 3 и 4). Для этой смеси наблюдается практическое равенство величин $Q_т/Q_г$ при смешении с немодифицированным и хлорированным каучуком.

У хлорированного СКЭПТ-40 (2 и 3.2 мас. % связанного хлора) объем межфазного слоя значительно ниже, чем у немодифицированного полимера (рис. 2 и 3), и защита от воздействия озона слабее. В смеси с БНКС-28 при развитом межфазном слое 2 мас. % хлора недостаточно для сшивания компонентов и придания необходимой прочности сетке СКЭПТ ($\sigma^* = 0$ при $\varepsilon = 30\%$). $V_p^{отн}$ и σ^* увеличиваются с ростом количества связанного хлора.

Хлорированный СКЭПТ-40 в совулканизатах с БНКС-40 (наименее развитый межфазный слой) вызывает снижение озоностойкости по сравнению с немодифицированным, несмотря на близкие значения $Q_т/Q_г$, и тем сильнее, чем выше содержание хлора (табл. 4). При большом содержании хлора увеличивается количество сшивок по межфазной границе вне зон взаимопроникновения сегментов цепей эластомеров. Это подтверждает практическое равенство отношения $Q_т/Q_г$ при разном содержании хлора (рис. 2).

Таким образом, следует вывод об отрицательном влиянии введения полярных групп в СКЭПТ с высокой степенью изотактичности пропиленовых звеньев, которые, как установлено ранее, изначально совмещаются не только с бутадиеновыми, но и АН-звеньями [1–4] и обеспечивают лучшую защиту полидиеновой матрицы от озона.

Выше рассмотрены данные, полученные при введении вулканизующей системы в БНК. Введение тех же сшивающих агентов в смесь эластомеров, содержащую модифицированный ускорителем с серой СКЭПТ, приводит к падению озоностойкости (табл. 3). Исключение составляет СКЭПТ-60(II) в смеси с БНКС-28. С общей вулканизующей группой количество сшивок в межфазном слое ниже, чем при введении вулканизующей системы в БНК, что отражается на озоностойкости совулканизатов (табл. 5). При этом снижается количество золь-фракции из-за роста поперечных сшивок в фазе СКЭПТ. Их увеличение при 30% деформации должно сопровождаться перераспределением напряжения на эти химические связи и снижением уровня напряжения на непредельных связях бутадиеновых участков цепей. Это приближает его к критическим величинам, при которых наблюдается максимальная скорость деструкции диеновой матрицы.

При модификации СКЭПТ меняются физико-механические свойства совулканизатов. На рис. 4 представлены зависимости условной прочности при растяжении σ_p для смесей с немодифицированными (а), модифицированными ускорителем с серой (б) и хлорированными СКЭПТ (в), то же для относительного удлинения при разрыве ε_p показано на рис. 5. Для немодифицированных СКЭПТ наблюдается незначительное увеличение σ_p с ростом суммарного содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена в БНК, что связано со структурой межфазного слоя, увеличением его объема, плотности и количества сшивок [1, 2, 11].

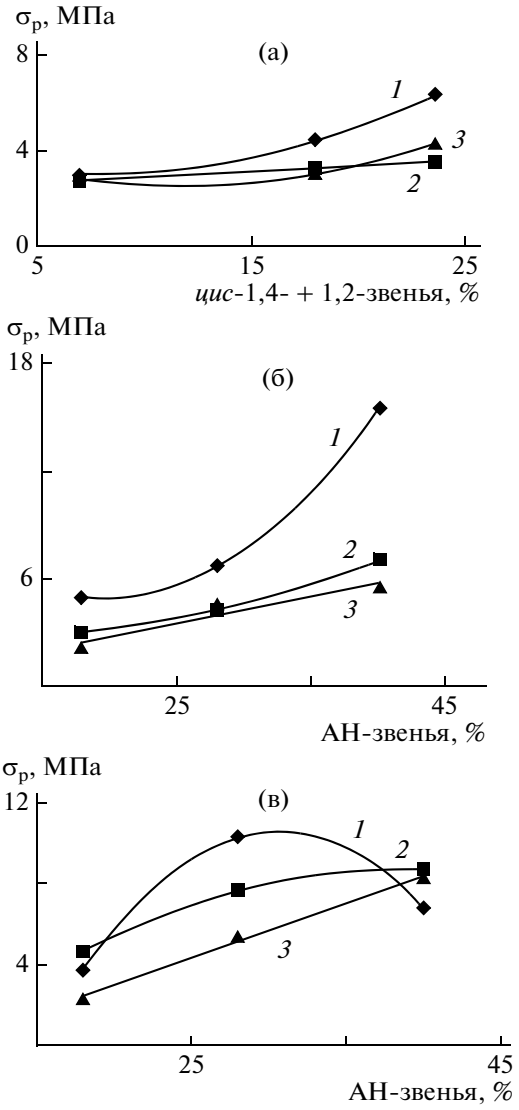


Рис. 4. Зависимость $\sigma_р$ совулканизатов БНК от содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев (а) и АН-звеньев (б, в). а – немодифицированные Эластокам 6305 (*1*), СКЭПТ-60(I) (*2*) и СКЭПТ-40 (*3*); б – модифицированный ускоритель с серой; в – хлорированные Эластокам 6305 с 0.53 (*1*) и 1.0 мас. % Cl (*2*), СКЭПТ-60(I) с 1.27 мас. % Cl (*3*).

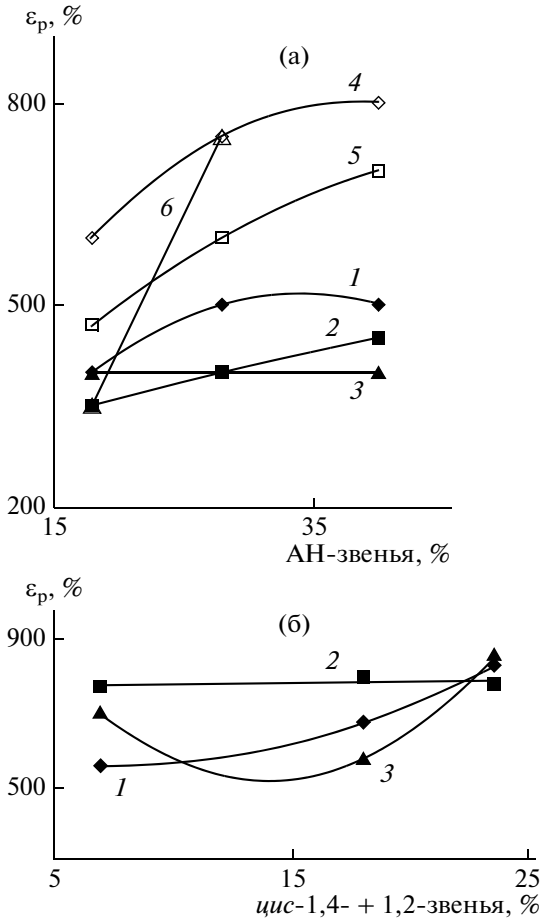


Рис. 5. Зависимость $\varepsilon_р$ совулканизатов БНК с Эластокамом 6305 (*1*, *4*), СКЭПТ-60(I) (*2*, *5*) и СКЭПТ-40 (*3*, *6*) немодифицированными (*1–3*) и модифицированными ускорителем с серой (*4–6*) от содержания АН-звеньев (а), а также хлорированными СКЭПТ от содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев (номера кривых как на рис. 4) (б).

Это согласуется с представлением о том, что межфазный слой в смесях полимеров является наиболее ослабленным элементом структуры [7, 8].

С модифицированными СКЭПТ $\sigma_р$ растет с повышением содержания АН-звеньев в БНК. Это подтверждает вывод об увеличении степени сшивания компонентов по границе фаз при присоединении к СКЭПТ радикалов ускорителя или атомов хлора, взаимодействующих с АН-звеньями. Максимальный рост условной прочности при растяжении наблюдается при смешении с модифицированным СКЭПТ с низкой степенью изотактичности пропиленовых звеньев и повышенным содержанием диена (Эластокамом 6305).

Относительное удлинение при разрыве для смесей с немодифицированными СКЭПТ от содержания АН-звеньев практически не зависит. Со СКЭПТ, модифицированными ускорителем с серой, прослеживается увеличение $\varepsilon_р$ с ростом содержания АН.

С хлорированными СКЭПТ $\varepsilon_р$ также несколько выше, чем с немодифицированными. Для Эластокама 6305 с содержанием связанного Cl 0.53 мас. % $\varepsilon_р$ увеличивается с ростом Σ*цис*-1,4- + 1,2-изомеров бутадиена, т.е. с увеличением объема переходного слоя. При количестве связанного Cl до 1 мас. % $\varepsilon_р$ достигает максимальной величины. Для СКЭПТ-60(I) наблюдается минимум для БНКС-18 в связи, по-видимому, с лучшим совмещением с БНК с низким содержанием АН-звеньев.

Итак, влияние структуры СКЭПТ (табл. 1) на особенности формирования межфазного слоя в сшитых смесях с БНК, установленные при пероксидном сшивании, сохраняется при серной вулканизации и при модификации СКЭПТ. Лучшие результаты получены при модификации СКЭПТ с низкой стереорегулярностью пропиленовых звеньев при введении вулканизующей системы в БНК. С общей вулканизующей группой происходит ухудшение свойств. При высокой степени изотактичности пропиленовых последовательностей (СКЭПТ-40), высоком содержании диена (СКЭПТ-60(II)) и высокой вязкости по Муни (Эластокам 7505) повышения озоностойкости модификацией сополимера достичь не удается. Во многих случаях модификация дает улучшение высокоэластических свойств и повышение условной прочности при растяжении.

Таким образом, не только состав СКЭПТ, но и в значительной степени стереорегулярность пропиленовых звеньев влияют на эффективность модификации СКЭПТ при его серной вулканизации в смесях с БНК.

Модификация СКЭПТ с целью повышения озоностойкости сшитых смесей с БНК ведет к улучшению свойств совулканизатов только при использовании определенных марок СКЭПТ и способов введения вулканизующей системы.

Авторы выражают благодарность И.А. Михайлову за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ливанова Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1424.
2. *Livanova N.M.* Interfacial Interaction in Blends of Elastomers with Different Polarities. Chemical Physics and Physical Chemistry: Step into the Future. Ed. by G.E. Zaikov, G. Kirshenbaum. New York, 2007. Ch. 4. P. 25.
3. *Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 79.
4. *Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 465.
5. *Zapp L.* Multicomponent Polymer Systems / Ed. by R.F. Gold. Washington: Am. Chem. Soc, 1971.
6. *Леднев Ю.Н., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Кулезнев В.Н., Усачев С.В.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 170.
7. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
8. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2.
9. *Кулезнев В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
10. *Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С.* // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 1. С. 40.
11. *Ливанова Н.М., Шершнев В.А., Дудник М.В., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Каучук и резина. 2007. № 5. С. 13.
12. *Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R.* Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
13. *Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П.* // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
14. *Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
15. *Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Производство шин, резино-технических и асбесто-технических изделий. 1966. № 7. С. 22.
16. *Шершнев В.А., Юловская В.Д., Лямкина Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.
17. *Андреасян Ю.О., Попов А.А., Разумовский С.Д., Ронкин Г.М.* // Каучук и резина. 2002. № 5. С. 6.
18. *Андреасян Ю.О., Попов А.А., Ронкин Г.М., Корнев А.Е., Карпова С.Г.* // Каучук и резина. 2002. № 6. С. 13.
19. *Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 50. № 9. С. 1602.
20. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
21. *Ливанова Н.М., Евреинов Ю.В., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 903.
22. *Андреасян Ю.О.* Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2004.
23. *Ронкин Г.М.* // Каучук и резина. 2006. № 3. С. 8.
24. *Ронкин Г.М.* // Каучук и резина. 2006. № 5. С. 7.
25. *Берлин А.А., Ганина В.И., Каргин В.А., Кронман А.Г., Яновский Д.М.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1684.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 233–238

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:537.6

MAGNETIC POLYSTYRENE NANOCAPSULES WITH CORE–SHELL MORPHOLOGY OBTAINED BY EMULSIFIER-FREE MINIEMULSION POLYMERIZATION[1]

© 2011 г. Mohammad Madani[a], Naser Sharifi-Sanjani[a], and Reza Faridi-Majidi[b]

[a] School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

[b] Department of Medical Nanotechnology, School of Advanced Medical Technologies, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

e-mail: mmadani@khayam.ut.ac.ir

Received December 23, 2009
Revised Manuscript Received April 18, 2010

Abstract—Nanocapsules containing hexadecane and Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as core materials and polystyrene as shell were produced in a new method through emulsifier-free miniemulsion polymerization using 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50) as a water-soluble initiator. The effect of some parameters such as the amounts of Fe_3O_4 and initiator on morphology of resulting nanocapsules was studied. Transmission electron microscopy showed that the products had latex particles having a size range of about 300–1300 nanometer and both magnetic nanocapsules with core–shell morphology and solid particles. The phase transition temperature and phase transition heat of the produced capsules were determined by differential scanning calorimetric analyses. Thermal properties of the latex were compared with those of magnetic-particles-free latex and with those of latex free of both magnetic particles and hexadecane. Thermogravimetric analysis was also used to confirm the encapsulation and to determine the amounts of hexadecane and Fe_3O_4 within the capsules.

INTRODUCTION

In the last decades, polymeric nanocapsules (core–shell particles) with encapsulated liquid or solid materials have caused increasing attention due to the widespread applications of such nanocapsules as controlled and persistent drug delivery systems in pharmaceutical products [1, 2], protecting light-sensitive material devices [3], functional textiles, liquid crystals, adhesives, insecticides, cosmetics, food, catalysis, spice and dye dispersion industries [4–10].

Among several techniques for the preparation of core–shell particles like two-stage seeded emulsion polymerization [11], interfacial polymerization [12] and solvent evaporation [13], the miniemulsion process has proven to be highly efficient for the encapsulation of solid and liquid materials [14].

Miniemulsion polymerization is therefore particularly attractive for the encapsulation reaction of any compound that can be satisfactorily suspended into the monomer phase [15, 16]. In the present work, we report our preliminary investigations of the preparation of nanocapsules with core (Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and hexadecane)-shell (polystyrene) morphology. Magnetic polymeric particles have been suggested for a variety of applications, especially in biological field, such as cell separation [17], site-specific drug delivery [18, 19], and tissue engineering [20] and nucleic acids concentration [21].

Among the magnetic materials with suitable properties, magnetite is the only one that has so far been allowed for use in humans. It is the only magnetic material which is known to be biocompatible, without relevant toxicity in the applied dosing range [22]. It has been shown that magnetite nanoparticles produce enough heat in an alternating magnetic field to be applied in hyperthermia treatment [23].

To improve the properties of the magnetite nanoparticles with regard to iron leakage and aggregation or coagulation, the magnetic nanoparticles can be efficiently encapsulated in a hydrophobic polymer shell [24, 25]. This encapsulation ensures that the shell is not washed off in hydrophilic media, which would result in sedimentation and aggregation of the magnetic core particles. At the same time, high magnetite contents and uniform distribution of magnetite in the polymer can be achieved [25]. The polymer chosen for encapsulation in the studies discussed here is polystyrene, because it is cheap, well-known and can easily be functionalized by copolymerization [26].

Nanocapsule size is usually smaller than 10^3 nanometer [27]. The approach to the synthesis of nanocapsules described below is based on the principle of

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

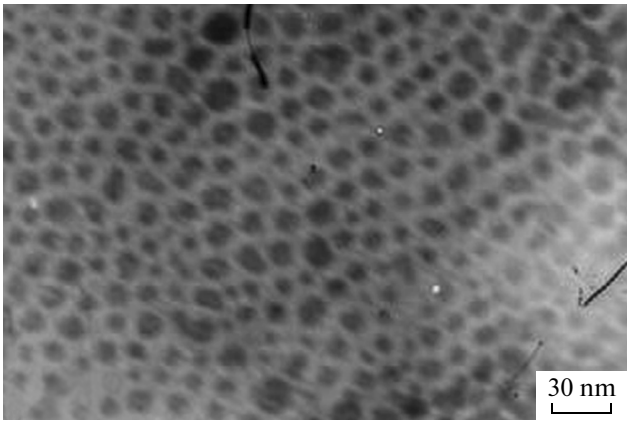


Fig. 1. TEM micrographs of the used Fe_3O_4 nanoparticles.

emulsifier-free miniemulsion polymerization. Up to now, this kind of process has not been used for the preparation of magnetic nanocapsules.

In this work, encapsulation of magnetite nanoparticles and hexadecane with polystyrene was carried out using a new method based on emulsifier-free miniemulsion polymerization in the presence of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50) as a cationic ionizable water-soluble initiator and magnetic polymeric nanocapsules were synthesized and characterized by TEM, DSC and TGA.

EXPERIMENTAL PART

Materials

The styrene and hexadecane were purchased from Merck Chemical Co. The styrene was purified by distillation under vacuum. The initiator, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride as V-50 was supplied by Organic Acros Co., stored at 4°C and used without further purification. The water was twice distilled. Oleic acid-coated magnetite nanoparticles with an average diameter of about 10 nm (Fig. 1) and containing 21.79 wt % of oleic acid were produced in our lab according to Reference [28], via coprecipitation of Fe^{+3} and Fe^{+2} ions in the presence of ammonium hydroxide and oleic acid.

Table 1. Recipes used in emulsifier-free miniemulsion polymerization

Experiment	St., g	Hexadecane, g	Initiator, g	Added magnetite, g
M1	6	6	0.2	0.05
M2	6	6	0.2	0.2
M3	6	6	0.2	0.3
M4	6	6	0.2	0.5
R1	6	6	0.1	0.3
R2	6	6	0.15	0.3
V	6	6	0.2	0
K	6	0	0.2	0

Miniemulsion Polymerization

The procedure for preparation of magnetic nanocapsules with core (Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and hexadecane) – shell (polystyrene) morphology via emulsifier-free miniemulsion polymerization was as follows.

Various amounts of hydrophobic Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, were dispersed in 6.00 g of styrene monomer and these mixtures were sonicated for 50 s to obtain a homogenous dispersion. The resultant stable oil-based dispersion was added to 100 mL of double distilled water containing various amounts of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50) as an initiator and 6 g of hexadecane. Then the mixtures were sonicated again at 90% output (400 W) for 15 min under argon. During sonication, the temperature of the mixture increased up to around 70–80°C and to prevent the evaporation of the mixture contents, the container was equipped with a condenser. After that, the miniemulsion obtained was polymerized in water bath at 70°C for 6 h. The used recipes for the emulsifier-free miniemulsion polymerizations are given in Table 1 (experiments M1–M4 and R1–R2).

Experiments V and K corresponded to emulsifier-free miniemulsion polymerization of styrene containing no magnetite and emulsifier-free miniemulsion polymerization of styrene free from magnetite and hexadecane, were carried out to compare them with M-series experiments. A CEM 902A ZEISS transmission electron microscope was used. Samples were prepared by placing a droplet (1 μL) of polymer dispersion, along with a droplet of water, on a copper grid covered by formvar foil (200 mesh), dried and analyzed. Thermal properties of the dried samples were analyzed by TGA (TGAQ50, TA Instruments) and DSC (DSCQ100, TA Instruments) at 20°C/min and 10°C/min for heating rate, respectively, under inert gas of Ar.

RESULTS AND DISCUSSION

Magnetic nanocapsules with core (Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and hexadecane)–shell (polystyrene) morphology were prepared via emulsifier-free miniemulsion polymerization method using a cationic water soluble initiator (V-50).

Based on the theories and experimental data, a successful polymer encapsulation of iron oxide particles via miniemulsion polymerization requires these particles to be well dispersed in the monomer before emulsification to be accommodated within the droplets. Since Fe_3O_4 nanoparticles are hydrophilic and styrene is a hydrophobic monomer, the polarity difference be-

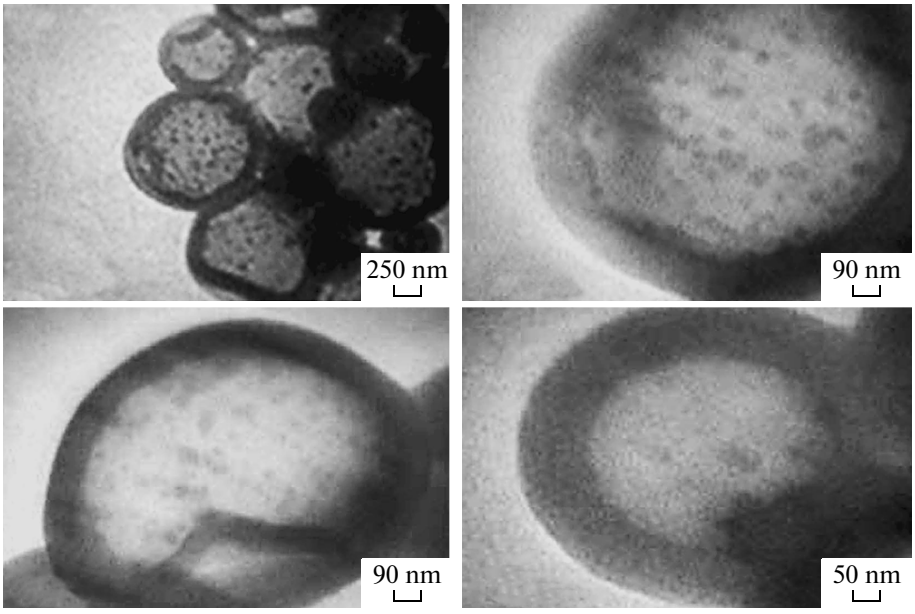


Fig. 2. TEM micrographs of the latexes produced in Exp. M4: polystyrene capsules with magnetite and hexadecane core.

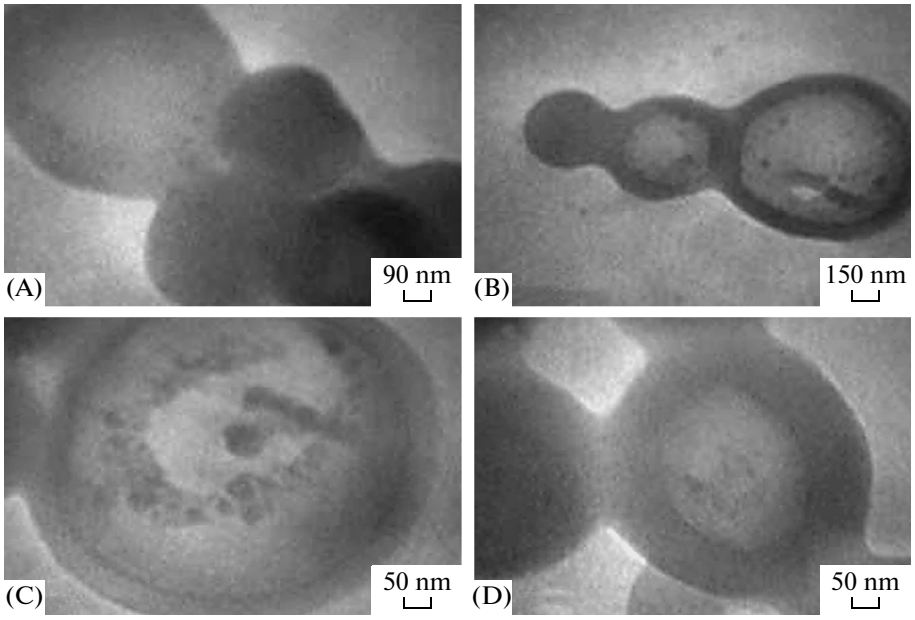


Fig. 3. TEM micrographs of the latexes produced in Exp. M3 (A, B) and M2 (C, D).

tween them makes it difficult to disperse iron oxide nanoparticles in styrene without aggregation and phase separation. To improve dispersion, a surface treatment with oleic acid was performed to increase the hydrophobicity of the Fe_3O_4 nanoparticles. The average particle size of magnetite prepared in the present study was about 10 nm, which has been estimated by TEM (Fig. 1).

The processes of preparing the magnetic nanocapsules proceed via three stages as described in Experimental Part. To examine the effect of various amounts of magnetite and initiator on the morphology of the magnetic nanocapsules, a series of miniemulsions were prepared. The hexadecane level was kept constant while the amounts of magnetite and initiator were changed (0.05, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 g for magnetite and 0.1, 0.15, and 0.2 g for initiator). Subsequent polymerization of the prepared miniemulsion led to production of opaque light brown latex and showed significant encapsulation of hexadecane and Fe_3O_4 within the capsules. TEM micrographs of the latex particles obtained from these experiments

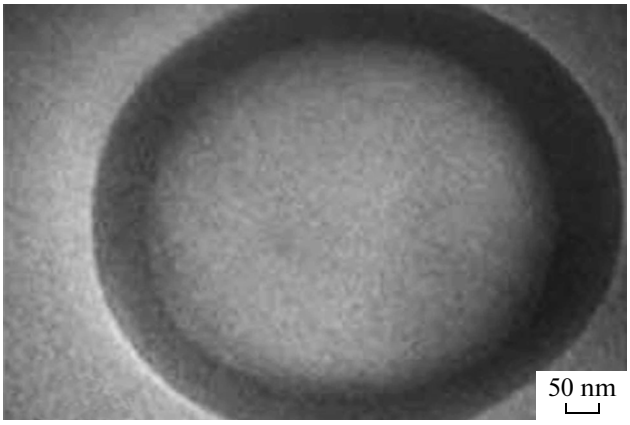


Fig. 4. TEM micrograph of the capsule produced in Exp. M1.

showed that the products had a size range of about 300–1300 nm and contained both magnetic capsules with core–shell morphology and PS solid particles as it is shown in Fig. 2. All particles are spherical in shape. The magnetite particles are visible as dark spots inside the spherical polystyrene capsules.

The TEM micrographs show that the encapsulation of the magnetic iron oxide in the polymeric capsules is complete; neither free magnetite nanoparticles nor magnetic-free polystyrene capsules were observed in Exp. M4 while TEM micrographs of Exp. M1–M3 showed that there were some polymeric capsules which did not have any magnetite (Figs. 3, 4). It may be related to incomplete dispersion of the magnetite within the styrene monomers.

To measure the size of the particles, a number of about 100 latex particles (from the TEM micrographs) were counted to calculate the d_n as number average ($\Sigma n_i d_i / \Sigma n_i$) where d_i is diameter of latex particles and n_i is the number of polymer particle with d_i in diameter [29]. For M4 and M2 latexes, the d_n are 612 nm and 484 nm, respectively.

The distribution of the magnetite within the polystyrene capsules was quite heterogeneous. Although the magnetite particles were distributed apparently uniformly in the starting styrene system, they segregated and accumulated at one side of capsules during the miniemulsion preparation or the subsequent polymerization.

The magnetic emulsion is visibly brown and homogeneous. When the external magnetic field was applied to M2 latex, the magnetic latex was separated from the bulk emulsion. We also investigated the morphology of the latex particles of the prepared layer of the emulsion after magnetic separation for M2 latex, as shown in Fig. 5(A, B). In the layer of the emulsion after magnetic separation, there were only latex particles with Fe_3O_4 nanoparticles.

To study the effect of initiator concentration on morphology of the latex, the experiments R1 and R2 were carried out. Polymerization of these miniemulsions led to two phase solution: hexadecane and magnetite at the oily phase in the top layer and the latex at the aqueous phase in the bottom layer. The primary suggestion of the fact would be that there was no significant encapsulation of hexadecane and Fe_3O_4 within the capsules. The result was confirmed with TEM micrographs of the R1 and R2 latex. As shown in

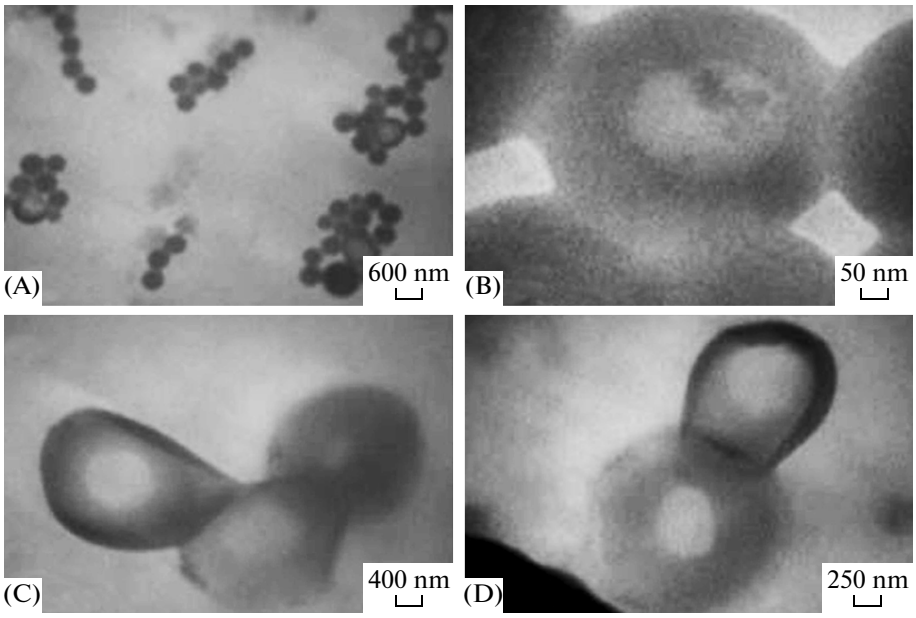


Fig. 5. TEM micrographs of the latexes produced in Exp. M2 after magnetic separation (A, B) and of the latexes produced in R-experiments (C, D).

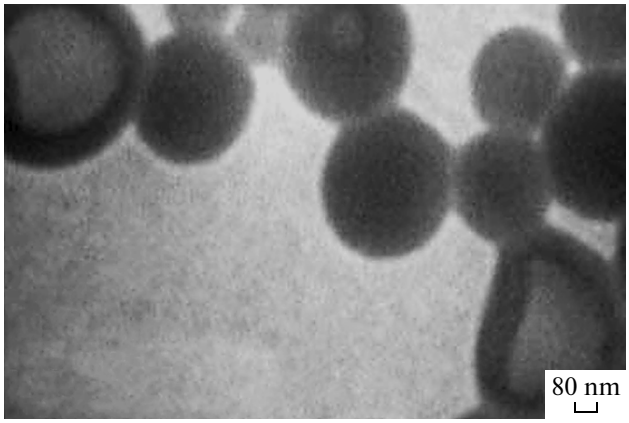


Fig. 6. TEM micrographs of the latexes produced in Exp. V.

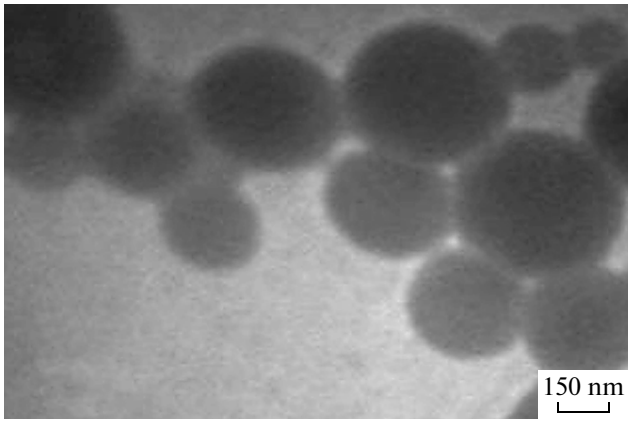


Fig. 7. TEM micrographs of the latexes produced in Exp. K.

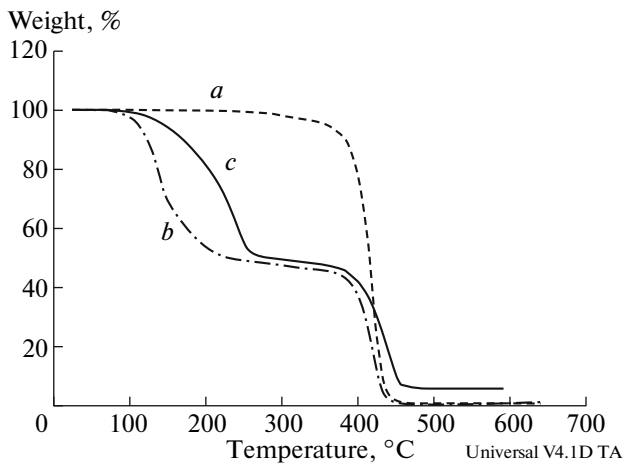


Fig. 8. TGA thermographs of the latexes produced in K, V and M4 experiments, curves *a*, *b*, and *c*, respectively.

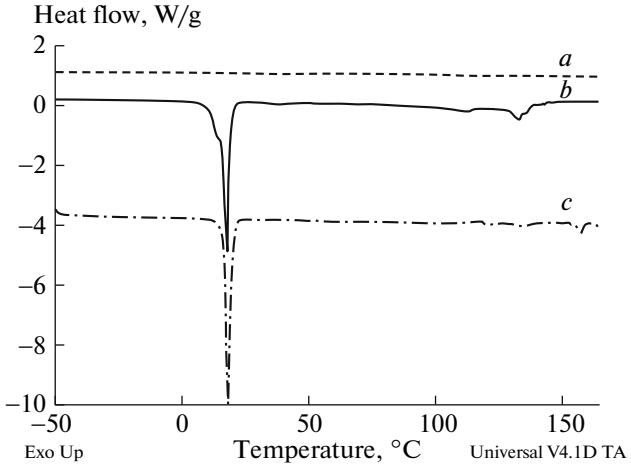


Fig. 9. DSC thermographs of the latexes produced in K, V and M4 experiments, curves *a*, *b*, and *c*, respectively.

Fig. 5(C, D) there was no complete encapsulation; some of the capsules were defective. This fact may be related to insufficient amount of initiator for producing the magnetic capsules.

The best encapsulation of magnetite and hexadecane within the PS capsules were obtained in Exp. M4 where the amount of magnetite in the monomer was 0.5 g (8.3% of monomer) and the amount of initiator was 0.2 g (3.3% of monomer). In M4 latex there were magnetic PS capsules with high magnetite loading and solid PS particles.

By decreasing the amount of magnetite from 0.5 g to 0.05 g the loading of magnetite within the capsules decreases.

For comparison, TEM micrographs of the V and K latexes are shown in Fig. 6 and Fig. 7, respectively.

Thermal properties of the produced latexes were investigated using DSC and TGA analyses (Table 2). The magnetite content of the magnetic latex could be estimated by thermogravimetric analysis under an argon atmosphere to minimize the mass increase due to iron oxidation. Herein, the polymer was completely decomposed at temperatures above 500°C and the magnetite content of the magnetic capsules was measured to be 5.6 wt % for M4 capsules (curve *c* in Fig. 8). Curves *b* and *a* are TGA thermographs of V and K latexes, respectively, and show less than 0.7% residue at 600°C.

In TGA thermographs of the M4 and V latexes there are two weight losses: the first in the range of 100–250°C, which is related to hexadecane evaporation and shows the proportion of hexadecane in the capsule (50.76% for M4 magnetic capsules and 52.71% for V capsules) and the second weight loss at about 300–450°C, which is related to PS destruction. In curve *a*, there is only one weight loss for PS decomposition.

DSC thermographs of the experiments M4, V, and K latexes (curves *a*, *b*, and *c*, respectively) are also given in Fig. 9. Curves *b* and *c* show that the products

Table 2. Heat of fusion for hexadecane, proportion of hexadecane, and residue amount of M4, V, and K latexes

Experiment	Heat of fusion for hexadecane in DSC, J/g	Proportion of hexadecane in the capsules from TGA, %	Residue amounts in TGA, %
M4	94.4	50.76	5.62
V	102.2	52.71	0.34
K	–	–	0.65

have two phase changes: the first for hexadecane melting over a temperature range of 6–22°C and a latent heat of fusion 102.2 J/g for V latex and 94.4 J/g for M4 latex (note that the melting point of hexadecane is about 18°C) and the second small peak at about 100°C, related to the glass transition of polystyrene. As can be concluded from the heat of fusion in DSC analyses and the residue up to 300°C in TGA, the amounts of hexadecane within the M4 capsules are less than those within the V capsules due to the presence of magnetite nanoparticles within M4 capsules.

CONCLUSIONS

Stable magnetic nanocapsules with high magnetite loading were prepared via emulsifier-free miniemulsion polymerization. The best encapsulation of magnetite and hexadecane within the PS capsules were obtained where the amounts of magnetite and initiator in monomer were 8.3% and 3.3% of the monomer, respectively. The existence of magnetite and hexadecane in the capsules was proven by TEM, TGA, and DSC analyses. The capsules had a size range of about 300–1300 nanometers in diameter and the magnetite loading was reduced by decreasing the amount of magnetite in the starting monomer system.

ACKNOWLEDGMENT

Special gratitude goes to Mr. Hashemi for obtaining TEM micrographs in the laboratory of electronic microscopy of University College of Science in the University of Tehran.

REFERENCES

1. S. S. Davis and L. Illum, Biomaterials **9**, 111 (1988).
2. M. S. Romero-Cano and B. Vincent, J. Control Release **82**, 127 (2002).
3. M. Q. Slagt, S. E. Stiriba, R. G. M. Klein Gebbink, H. Kautz, H. Frey, and G. V. Koten, Macromolecules **35**, 5734 (2002).
4. D. Moinard-Checot, Y. Chevalier, S. Briancon, H. Fessi, and S. Guinebretiere, J. Nanosci. Nanotech. **6**, 2664 (2006).
5. J. Su, L. Wang, and L. Ren, J. Appl. Polym. Sci. **101**, 1522 (2006).
6. Y. Taguchi, H. Yokoyama, H. Kado, and M. Tanaka, Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp **301**, 41 (2007).
7. C. Berkland, E. Pollauf, N. Varde, D.W. Pack, and K. Kim, Pharm. Res. **24**, 1007 (2007).
8. K. Krauel, L. Girvan, S. Hook, and T. Rades, Micron **38**, 796 (2007).
9. S. Lelu, C. Novat, C. Graillat, A. Guyot, E. Bour geat-Lami, Polymer International **52**, 542 (2003).
10. M. M. Maye, Y. Lou, and C. J. Zhong, Langmuir **16**, 7520 (2000).
11. M. R. Grancio and D. J. Williams, J. Polym. Sci. Part A-1 **8**, 2617 (1970).
12. Y. Frere, L. Danicher, and P. Gramain, Eur. Polym. J. **34(2)**, 193 (1998).
13. B. K. Kim, S. J. Hwang, J. B. Park, and H. J. Park, J. Microencapsul. **19(6)**, 811 (2002).
14. K. Landfester, Annual Reviews of Material Research **36**, 231 (2006).
15. F. Tiarks, K. Landfester, and M. Antonietti, Macromol. Chem. Phys. **202**, 51 (2001).
16. B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. El-Aasser, J. Polym. Sci. Polym. Chem. **38**, 4419 (2000).
17. K. Sugibayashi, Y. Morimoto, T. Nadai, and Y. Kato, Chem. Pharm. Bull. **25**, 3433 (1977).
18. E. Ciroonchatapan, M. Ueno, H. Sato, I. Adachi, H. Nagae, K. Tazawa, and I. Horikoshi, Pharm. Res. **12**, 1176 (1995).
19. P. K. Gupta and C. T. Hung, Life Sci. **44**, 175 (1989).
20. D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, J. Kehr, B. Bjelke, and M. Muhammed, Scr. Mater. **44**, 1713 (2001).
21. M. Uhlen, Nature **340**, 733 (1989).
22. V. Holzapfel, M. Lorenz, C. K. Weiss, H. Schrezenmeier, K. Landfester, and V. Mailänder, J. Phys. Condens. Matter. **18**, S2581 (2006).
23. I. Hilger, W. Andra, R. Hergt, R. Hiergeist, H. Schubert, and W. A. Kaiser, Radiology **218**, 570 (2001).
24. K. Landfester and L. P. Ramirez, J. Phys. Condens. Matter. **15**, 1345 (2003).
25. L. P. Ramirez and K. Landfester, Macromol. Chem. Phys. **22**, 204 (2003).
26. V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Landfester, M.R. Lorenz, and V. Mailander, Macromol. Chem. Phys. **206**, 2440 (2005).
27. L. Torini, J. F. Argillier, and N. Zydowicz, Macromolecules **38**, 3225 (2005).
28. R. Faridi-Majidi, N. Sharifi-Sanjani, and F. Agend, Thin Solid Films **515**, 368 (2006).
29. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (Wiley, New York, 1999, Chapter 12).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 239–247

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:547.915

PREPARATION OF POLYLACTIC ACID/EPOXIDIZED PALM OIL/FATTY NITROGEN COMPOUNDS MODIFIED CLAY NANOCOMPOSITES BY MELT BLENDING[1]

© 2011 г. Emad A. Jaffar Al-Mulla

Department of Chemistry, College of Science, University of Kufa, AnNajaf, Iraq

e-mail: emadaalmulla@yahoo.com

Received March 21, 2010
Revised Manuscript Received July 9, 2010

Abstract—In this study, new biopolymer nanocomposites have been prepared. Fatty nitrogen compounds (FNCs); fatty amide (FA), fatty hydroxamic acid (FHA), and carbonyl difatty amide (CDFA), which were synthesized from palm oil, have been used as one of organic compounds to modify natural clay (sodium montmorillonite). The clay modification was carried out by stirring the clay particles in an aqueous solution of FA, FHA, and CDFA by which the clay layer distance increases from 1.23 to 2.71, 2.91 and 3.23 nm, respectively. The modified clay was then used in the preparation of the polylactic acid/epoxidized palm oil (PLA/EPO) blend nanocomposites. The interaction of the modifier in the clay layer was characterized by X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared (FTIR). Elemental analysis was used to estimate the presence of FNCs in the clay. The nanocomposites were synthesized by melt blending of the modified clay and PLA/EPO blend at the weight ratio of 80/20. The nanocomposites were then characterized using XRD, transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and tensile properties measurements. The XRD and TEM results confirmed the production of nanocomposites. PLA/EPO modified clay nanocomposites show higher thermal stability and significant improvement of mechanical properties in comparison with those of the PLA/EPO blend.

INTRODUCTION

Biodegradable polymers have recently much attracted in the scientific community due to a rapid growth of intensive interest in the global environment as alternative of petroleum-based polymeric materials.

One of the most promising candidates of biodegradable synthetic polymers is PLA [1]. PLA can be obtained from renewable resources by means of a fermentation process using sugar from corn either by ring-opening polymerization or by condensation polymerization. It is linear aliphatic thermoplastic polyester and is readily biodegradable by enzymatic way [2–4].

In addition to its application in textile industries, automotive and clinical uses, PLA represents a good candidate to produce disposable packaging due to its good mechanical properties and processability [5–7]. However, high tensile, high modulus, low elongation at break and high price limit its application. Therefore, the tailoring of its properties to reach end-users demands is required.

Attempts have been made to enhance the flexibility and other mechanical properties by blending of PLA with other polymers such as polycaprolactone, polybutylene succinate or polyetherurethane [8–11]. Low molecular weight plasticizers such as polyethylene glycol, polypropylene glycol and citrate esters were also used to improve of the thermal and mechanical properties of PLA [12–15].

The incorporation of organoclays in the polymer to produce nanocomposite is another mean to modify the property balance of a material. The improvements in thermal stability, physical and mechanical properties can be achieved by addition of 2–5 wt% of organoclays in comparison to the neat polymer [16–18].

The modifying natural clay (montmorillonite) may carried out via exchanging the original inter-layer cations by organic cations where transform from organophobic to organophilic materials and significantly increase the basal spacing of the clay layers [19]. It is generally accepted that the extent of swelling depends on the length of the alkyl chain and the cation exchange capacity of the clay [20]. Organoclays are mainly obtained by exchanging cations in the clay minerals which contain hydrated Na^+ ions with alkylamidonium [21].

Processing and properties of PLA/thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites were investigated and characterized using X-Ray diffraction, transmission electron microscopy and tensile measurements. The results show improvement in tensile modulus and strength and to a reduction in fracture toughness [22].

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

Table 1. The optimization of basal spacing of modified montmorillonite with different amounts of fatty nitrogen compounds and hydrochloric acid

Amount of FNCs (g) in 4.00 g of MMT	Conc. HCl, ml	d-spacing, nm		
		FA-MMT	FHA-MMT	CDFA-MMT
1.00	4.00	1.29	1.32	1.59
1.50	4.00	1.30	1.39	1.77
2.00	4.00	1.34	1.44	1.85
2.50	4.00	1.40	1.54	1.91
3.00	4.00	1.45	1.60	2.03
3.50	4.00	1.50	1.67	2.10
4.00	4.00	1.55	1.73	2.19
4.50	4.00	1.62	1.82	2.27
5.00	4.00	1.63	1.83	2.29
4.50	6.00	1.72	2.01	2.48
4.50	8.00	1.87	2.29	2.59
4.50	10.00	2.01	2.42	2.72
4.50	12.00	2.12	2.61	2.91
4.50	14.00	2.41	2.74	3.11
4.50	16.00	2.69	2.89	3.21
4.50	18.00	2.70	2.91	3.22

Plasticized PLA based nanocomposites were prepared and characterized with polyethyleneglycol and montmorillonite. It is reported that the organo-modified montmorillonites-based composites have shown the possible competition between the polymer matrix and the plasticizer for the intercalation between the alumino-silicates layers [23].

In this study, fatty nitrogen compounds (FNCs) synthesized from palm oil were used for modification of montmorillonite. The presence of long chains fatty acids (mainly 16 and 18 carbon atoms) in FNCs containing O and N donor set suggests FNCs should be very useful as surfactants for clay modification. The use of FNCs reduces the dependent on petroleum based surfactants. The present study show plasticized PLA based nanocomposites with epoxidized palm oil (EPO) and montmorillonite modified by DNCs. EPO is an epoxidized derivative of a mixture of esters of glycerol with various saturated and unsaturated fatty acids. It is important for many chemical industries as they are derived from renewable, biodegradable, environmental friendly and easily available raw materials.

EXPERIMENTAL

Materials

Epoxidized palm oil was provided by Advanced Oleochemical Technology Division (AOTD), Malaysia. Sodium montmorillonite (Kunipia F) was obtained from Kunimine Ind. Co. Japan. Polylactic acid and chloroform were purchases through local suppliers from T.J. Baker, USA and Merck, Germany, respectively.

Preparation of Organoclay

Organoclay was prepared by cationic exchange process where Na^+ in the montmorillonite was exchanged with alkylamidonium ion from FNCs synthesized from triacylglycerides, which were reported in our previous papers [24–26], in an aqueous solution. 4.00 g of sodium montmorillonite (Na-MMT) was stirred vigorously in 600 ml of hot distilled water for one hour to form a clay suspension. Subsequently, designated amount of fatty nitrogen compounds which had been dissolved in 400 ml of hot water and desired amount of concentrated acid hydrochloride (HCl) was added into the clay suspension of fatty nitrogen compounds. After stirred vigorously for one hour at 80°C, the organoclay suspension was filtered and washed with distilled water until no chloride was detected with 1.0 M silver nitrate solution. It was then dried at 60 °C for 72 hours. The dried organoclay was ground until the particle size was less than 100 μm before the preparation of nanocomposite. The amounts of hydrochloric acid, and FNCs used in this study were listed in Table 1.

Preparation of PLA/EPO–clay Nanocomposites

The designed amount of PLA/EPO ratio were prepared by an internal mixer (Haake Polydrive), using different conditions (temperature, speed and time) in order to obtain the optimum conditions which were 185°C, 50 rpm and 12 minutes, respectively. To prepare a sample of the composite, a specific amount of PLA was first melted and mixed thoroughly with appropriate amount of PCL for 2 minutes. Various amounts of organoclays (1, 2, 3, 4, and 5%) were incorporated into the blend in the third minute. The mixture was compressmoulded into sheet of 1 mm thickness sheets under a pressure of 100 kg cm^{-1} in a standard hot press at 150°C for 15 min, and cooled pressed process for 10 minutes to obtain a good blend film. The amount of PLA/EPO and the modified clay used in this study are listed in Table 2.

Characterization

X-Ray diffraction (XRD) analysis. X-ray Diffraction (XRD) study was carried out using Shimadzu XRD 6000 diffractometer with CuK radiation (λ = = 0.15406 nm). The diffractogram was scanned in the ranges from 2° to 10° at a scan rate of 1° min^{-1}.

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The FTIR spectra of the samples were recorded by the FTIR spectrophotometer (Perkin Elmer FT-IR-Spectrum BX, USA) using KBr disc technique.

Elemental analysis. Elemental analyzer (LEO CHNS-932) was used for quantative analysis of nitrogen contents in the organoclay. The determination was carried out under N_2 atmospheric conditions using the sulfamethazine as a standard.

Thermogravimetric analysis (TGA). The thermal stability of the samples was studied by using Perkin Elmer model TGA 7 Thermogravimetry Analyzer. The samples were heated from 35 to 800°C with the heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere with a nitrogen flow rate of 20 mL/min.

Transmission electron microscopy (TEM). The dispersion of clay was studied by using Energy Filtering Transmission Electron Microscopy (EFTEM). TEM pictures were taken in a LEO 912 AB Energy Filtering Transmission Electron Microscope with an acceleration voltage of 120 keV. The specimens were prepared using a Ultracut E (Reichert and Jung) cryomicrotome. Thin sections of about 100 nm were cut with a diamond knife at −120°C.

Tensile properties measurements. The tensile strength, tensile modulus and elongation at break were measured by using Instron Universal Testing Machine 4301 at 5 mm/min of crosshead speed in accordance to ASTMD638 [27]. Seven samples were used for the tensile test and an average of five results was taken as the resultant value.

RESULTS AND DISCUSSION

According to our recent paper [28], the PLA/EPO blend at the weight ratio of 80/20 has the highest elongation at break. Therefore, this ratio was used in the subsequent experiments.

Figure 1 shows the effect of clay content on the tensile properties of PLA/EPO/Na-MMT microcomposites, PLA/EPO/CDFA-MMT, PLA/EPO/FA-MMT, and PLA/EPO/FAH-MMT nanocomposites. The reinforcing effect of unmodified montmorillonite in the PLA/EPO matrix was increased with low rate of increment. The maximum tensile strength was obtained when the clay content was 2% weight. Further increase of clay content decreases tensile strength. Ma-MMT acts as conventional particulate filler in the PLA/EPO matrix. Low tensile strength is obtained for PLA/EPO/Na-MMT because the clay–clay interactions are stronger than that PLA/EPO-clay interactions [29]. A poor compatibility between the clay and PLA/EPO matrix is expected as the mixing is at micro level [30]. A similar behavior of the clay content effect on the modulus and elongation at break of PLA/EPO/Na-MMT is observed (Figs. 2 and 3).

Table 2. The amounts of PLA, EPO and modified clay in the nanocomposites

Sample Identity	Weight of PLA, g	Weight of EPO, g	Weight of Organo-clay, g
8PLA 2EPO	4.00	1.00	0.00
8PLA 2EPO mod1	3.96	0.99	0.05
8PLA 2EPO mod2	3.92	0.98	0.10
8PLA 2EPO mod3	3.88	0.97	0.15
8PLA 2EPO mod4	3.84	0.96	0.20
8PLA 2EPO mod5	3.80	0.95	0.25

Note. mod1, mod2, mod3, mod4 and mod5 = 1%, 2%, 3%, 4% and 5% weight of organoclay, respectively.

The increment of tensile strength, modulus, and elongation at break for the nanocomposites with FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT loadings are similar to that of microcomposites. However, the rate of the increment of tensile properties for the nanocomposites increases.

The highest tensile strength, modulus, and elongation at break of the FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT nanocomposites are obtained when

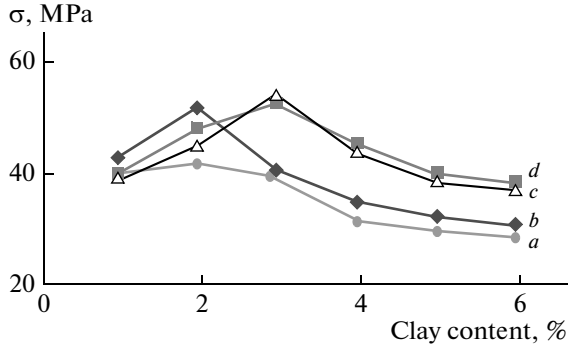


Fig. 1. Effect of clay content on the tensile strength σ of (*a*) PLA/EPO/Na-MMT, (*b*) PLA/EPO/CDFA-MMT, (*c*) PLA/EPO/FA-MMT, and (*d*) PLA/EPO/FHA-MMT nanocomposites.

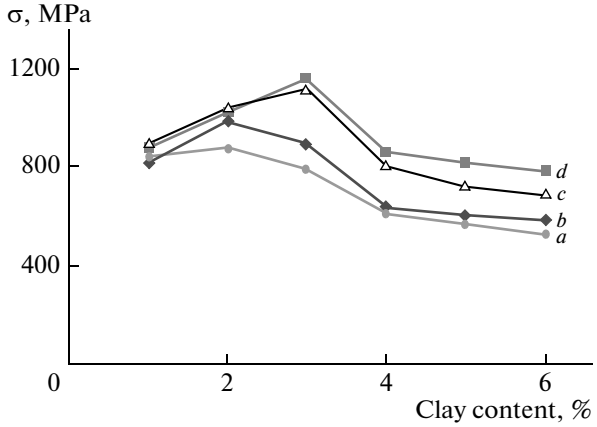


Fig. 2. Tensile modulus of (*a*) PLA/EPO/MMT, (*b*) PLA/EPO/CDFA-MMT, (*c*) PLA/EPO/FHA-MMT, and (*d*) PLA/EPO/FA-MMT nanocomposites.

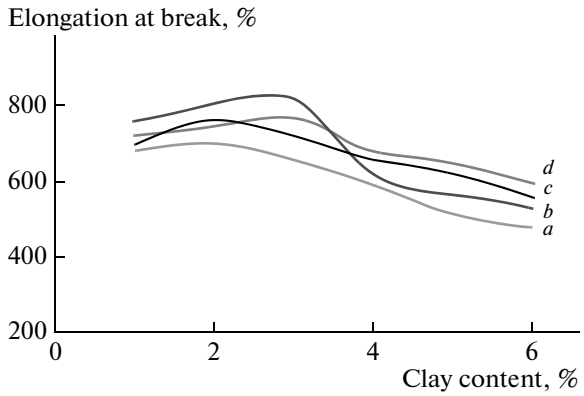


Fig. 3. Elangotion at break of (*a*) PLA/EPO/MMT, (*b*) PLA/EPO/FA-MMT, (*c*) PLA/EPO/CDFA-MMT, and (*d*) PLA/EPO/FHA-MMT nanocomposites.

3% of FA-MMT or FHA-MMT and 2% of CDFA-MMT loadings are used (Figs. 1–3). The enhancing effect of the FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT on the mechanical properties is probably due to the increase of the amount of the incorporated PLA/EPO chains in the clay layers. The polymer–clay interactions include the interactions of the intercalated PLA/EPO chains with surface layers of the silicates. However, the tensile strength modulus, and elongation at break decrease when the FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT loadings are increased to more than 2% and 3% of FA-MMT and FHA-MMT; and CDFA-MMT, respectively. The decrease of tensile strength, modulus, and elongation at break is due to the decrease of the PLA/EPO chains interact with the clay as the clay coagglomerates.

According to the Bragg's law ($n\lambda = 2d\sin\theta$), the d refers to the distance of two consecutive clay layers, λ is the wavelength of the intercept X-rays at the incident angle θ.

The presence of FNCs chain in the galleries makes the originally hydrophilic to organophilic silicate and thus increases the layer-to-layer spacing of Na-MMT [17]. By using X-ray diffraction, Na-MMT shows a d001 diffraction peak at $2\theta = 7.21°$ which assigns to the interlayer distance of the natural montmorillonite with a basal spacing of 1.23 nm. Na-MMT was surface treated with FNCs as intercalation agent through cation exchange process. The cationic head groups of the intercalation agent molecule would preferentially reside at the layer surface and the aliphatic tail will radiate a ways from the surface.

Table 3. Diffraction angle and basal spacing of natural clay (Na-MMT) and modified clays with the FA-MMT, FHA-MMT and CDFA-MMT

Sample	Exchanged Cation	2θ, degree	d-spacing, nm
Na-MMT	Na^+	7.21	1.23
FA-MMT	$RCO-N^+H_3$	3.27	2.71
FHA-MMT	$RCO-N^+H_2OH$	3.05	2.91
CDFA-MMT	$(RCO)_2\,NHCON^+H_2$	2.77	3.23

The optimum amount of FNCs and HCl to reach maximum d-spacing were studied. It was found that the maximum d-spacing was achieved when the amount of FNCs and HCl were 4.50 g and 16 ml, respectively (Table 1). It was observed no significant increase in d-spacing with further increase in FNCs and HCl. The maximum basal spacing of FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT increases from 1.23 to 2.71, 2.91 and 3.23 nm, respectively (Table 3), indicating that these FNCs were successfully intercalated into the Na-MMT galleries (Fig. 4).

Greater basal spacing is observed for the CDFA-MMT than that of the FHA-MMT and FA-MMT, suggesting that CDFA adopts a paraffin arrangement in the silicate layer while a monolayer arrangement of FHA and FA molecules in the interlayer spacing of Na-MMT [31].

Figure 5 shows the XRD patterns of the nanocomposites prepared using of three different FNCs (alkylamidonium groups) modified montmorillonite nanocomposites. In the nanocomposites where the montmorillonite surface is pretreated with FA and FHA, the basal spacing of the clay increase to 3.13 and 3.31 nm, respectively. However, when the montmorillonite surface is pretreated with CDFA which has two fatty acids chains, the basal spacing further increases to 3.60 nm (Table 4). This is clearly shows that the basal spacing of organoclay in the polymer matrix increases with the increase of the size of the surfactant as it is observed by Agag and Takeichi [32]. These XRD patterns also suggest that all the nanocomposites produced are intercalated compounds.

The FTIR spectra of Na-MMT, FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT are shown in Fig. 6. In the spectra of Na-MMT, the peaks at 3511, 1626 and 1009 cm^{-1} are due to the O–H stretching, interlayer water deformation and the Si–O stretching vibration, respectively. The other strong bands absorption at 510 cm^{-1} and 439 cm^{-1} indicate the presence of Al–O stretching and Si–O bending, respectively in the clay. The FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT spectra show the major bands of FA, FHA, and CDFA spectra [24–26] in addition to the bands of the original Na-MMT. The band at around 1470 cm^{-1} suggests the existence of the ammonium ion. Therefore, these indicate that the FA, FHA, and CDFA were intercalated in the silicate layers.

Elemental analysis was used to estimate the amount of FA, FHA, and CDFA being intercalated into the clay galleries. Table 5 shows the results of N analyses of the FA, FHA, and CDFA and the mixtures of FA, FHA, and CDFA modified clay. The calculation is based on either atom carbon or atom nitrogen

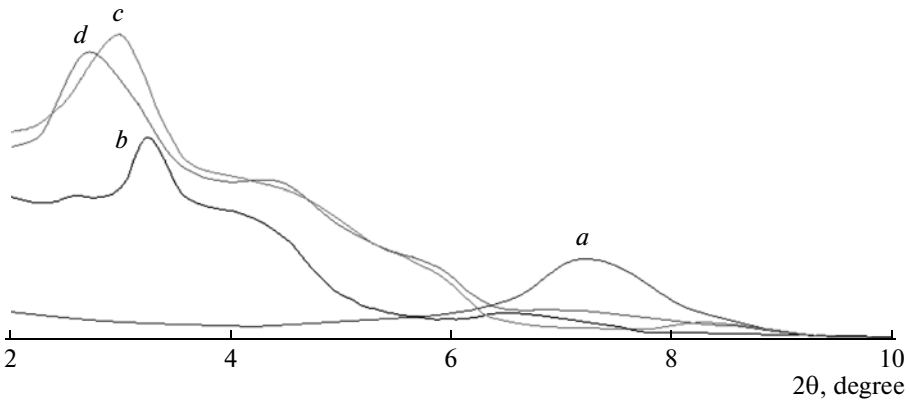


Fig. 4. XRD patterns of (*a*) Na-MMT, (*b*) FA-MMT, (*c*) FHA-MMT and (*d*) CDFA-MMT.

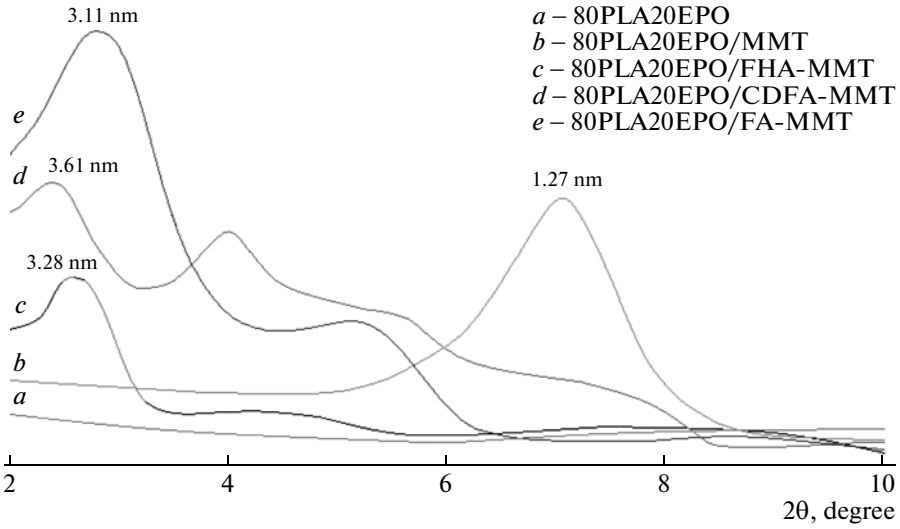


Fig. 5. XRD patterns of PLA/EPO/FNCs modified clay nanocomposites.

because if the increase of their content is only due to the presence of the organic molecule, the calculation does not base on the hydrogen content as there are possibilities of water molecules tapped between the layers of the unmodified clay. The high contents of N in all samples indicate that alkylamidonium cations were successfully exchanged into the clay. However, the %N in the unmodified clay is only 0.21%. The maximum amount of alkylamidonium cations adsorbed was almost equivalent to the cation exchange capacity of the clay indicating that the Na^+ in the clay can be easily replaced by the alkylamidonium cations. The amounts of FNCs present in the organoclay were calculated by the following equation:

$$\text{Amount of FNCs (mole)} = S/(100An),$$

where S is percentage of the N in the organoclay percentage of the N in the Na-MMT, A is atomic mass of N and n is number of N in the FNCs molecule.

Most of thermoanalytical studies reveal new insights into the structure of intercalated clays [33]. Thermogravimetric analysis (TGA) gives information on the structure of the intercalating molecules by the weight loss steps. Thermal degradation of MMT shows two steps [34]. The first one is before 200°C because of the volatilization of water sorbed on the external sur-

Table 4. Diffraction angle and basal spacing of PLA/EPO/FNCs modified clay nanocomposites

Sample	2θ, degree	d-spacing, nm
80PLA20EPO	0.00	0.00
80PLA20EPO/MMT	6.90	1.29
80PLA20EPO/FA-MMT	2.79	3.13
80PLA20EPO/FHA-MMT	2.64	3.31
80PLA20EPO/CDFA-MMT	2.41	3.60

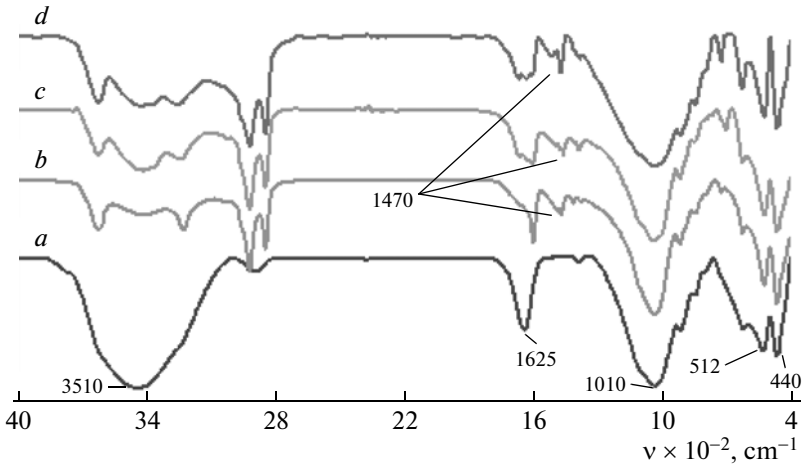


Fig. 6. FTIR spectra of (*a*) Na-MMT, (*b*) FA-MMT, (*c*) FHA-MMT, and (*d*) CDFA-MMT.

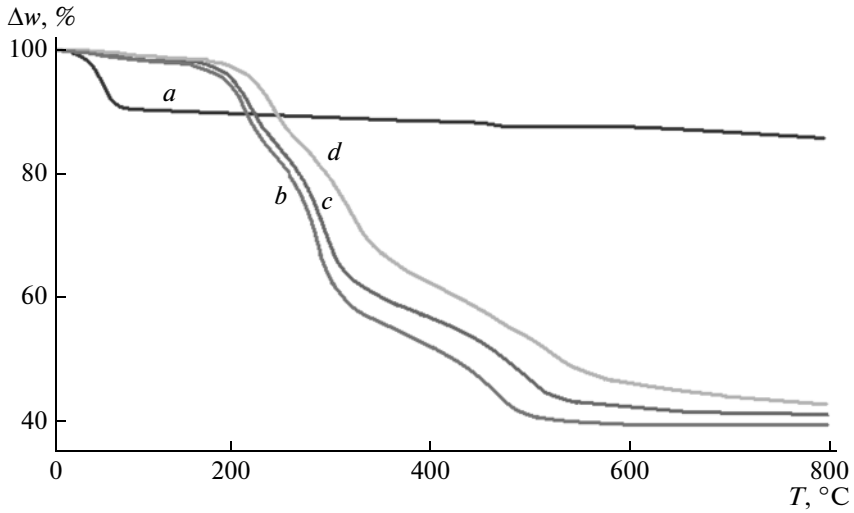


Fig. 7. DTG thermograms of (*a*) MMT, (b) FA-MMT, (*c*) FHA-MMT, and (*d*) CDFA-MMT.

faces of the MMT and water inside the interlayer space. The second step is in the range 500–1000°C due to the loss of hydroxyl groups of the MMT structure. The thermal degradation of the modified MMT can be explained in four steps. The first step occurs at below 200°C due to the vaporization of water. Decomposition of surfactant takes place in the second step between 200–500°C. Dehydroxylation of the aluminosilicates at the temperature range of 500–800°C happens in third step. In last step, the organic carbon reacts with inorganic oxygen (combustion reaction) at about 800°C.

Table 5. The amounts of N and alkylamidonium cations of FA, FHA and CDFA presence in the clay layers

Alkylamidonium cations modified clay	%N	mmol of alkylamidonium cations/1 g clay based on atom N
FA^+	2.50	1.78
FHA^+	2.69	1.92
$CDFA^+$	5.65	2.02

The weight loss curves (TGA) of the MMT, FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT were illustrated in Fig. 7. MMT contains water due to hydrated sodium (Na^+) cations intercalated inside the clay layers. The presence of alkylamidonium groups within the MMT interlayer spacing lowers the surface energy of the inorganic structure and will transform organophobic to organophilic materials. The major difference between the thermogram of the unmodified clay and that of the organoclay is that the organic constituents in the organoclay decompose in the range of 200 to 500°C, as the organic constituent in the organoclay decomposes in this range. Figure 8 shows that the FA

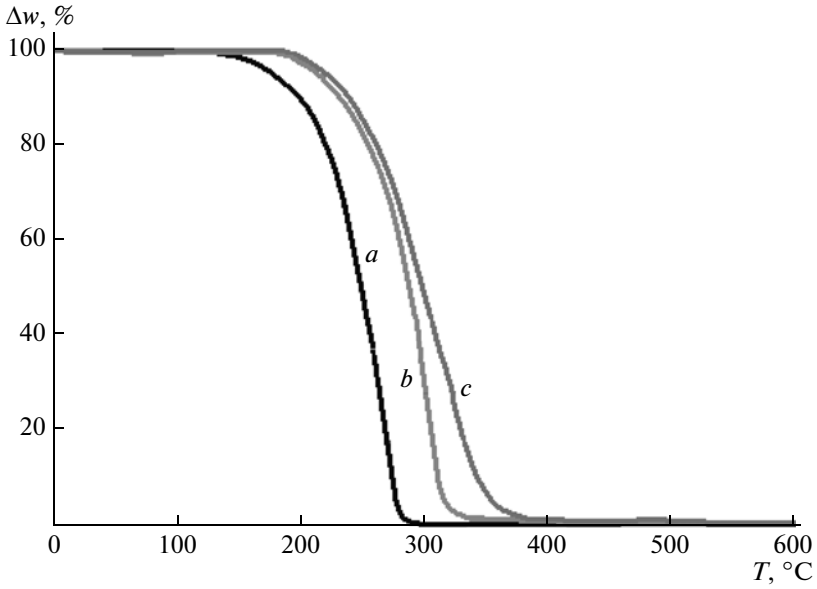


Fig. 8. TGA thermograms of (*a*) FA, (*b*) FHA, and (*c*) CDFA.

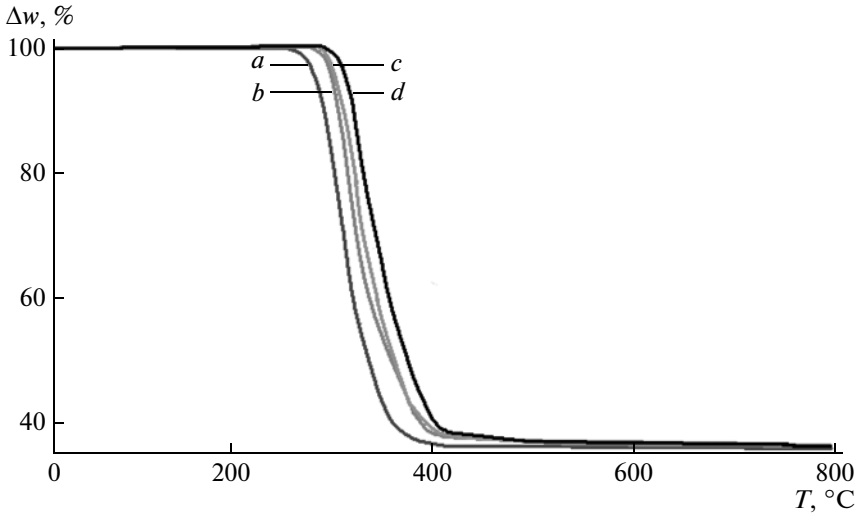


Fig. 9. TGA thermograms of (*a*) PLA/EPO blends, (*b*) PLA/EPO/FA-MMT, (*c*) PLA/EPO/FHA-MMT, and (*d*) PLA/EPO/CDFA-MMT nanocomposites.

decomposed as the temperature increased from 155 to 600°C. The decomposition process ended at 311°C. The FHA started decomposing at higher temperatures than that of the FA which started at 190°C and ended at 354°C. CDFA had the highest decomposition temperature (started at 194°C and ended at 399°C). It can be observed that the decomposition temperatures of the FA-MMT, FHA-MMT and CDFA-MMT were higher than those of the pure of FA, FHA, and CDFA. The increase in the decomposition temperatures of these FNCs in the organoclays implies that there is a strong intermolecular interaction between the alkylamidonium cations and the clay. In other words, after the ion exchange the FNCs is intercalated and attached to silicate layers of the clay and hence their decomposition temperatures increase.

Thermogravimetric analyses were done on PLA/EPO/FNCs-MMT nanocomposites in order to determine the effect of modified clay content in the polymer matrix on thermal properties. The results of TGA are shown in Fig. 9. The onset of the degradation of the nanocomposites is higher, that is 281, 287, and 293°C, for PLA/EPO containing FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT, respectively, compared to the PLA/EPO blend (269°C). The results show that the thermal stability increases with adding the FNCs.

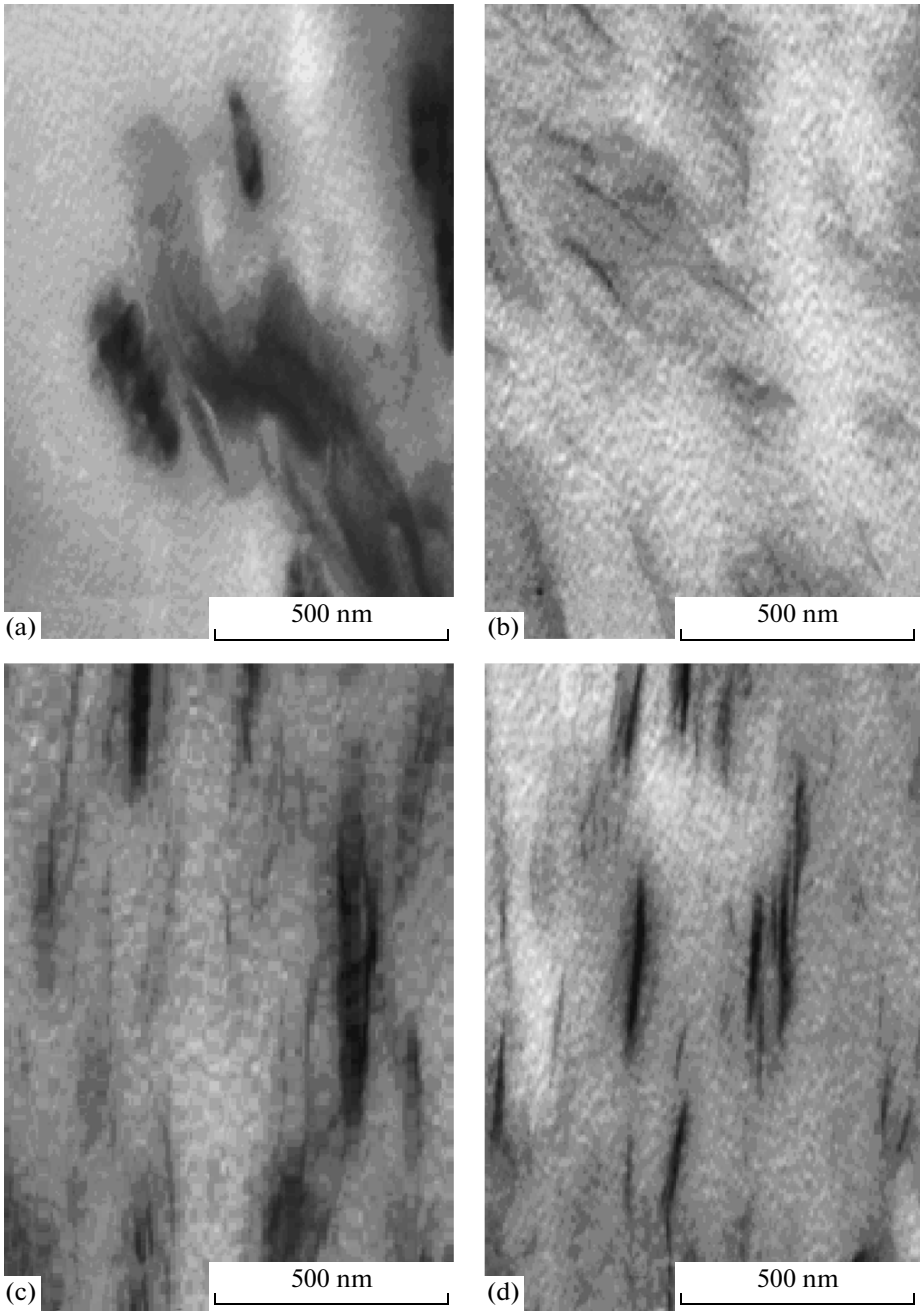


Fig. 10. TEM micrographs of (a) PLA/EPO Na-MMT, (b) PLA/EPO/CDFA-MMT, (c) PLA/EPO/FA-MMT, and (d) PLA/EPO/FHA-MMT composites.

The presence of silicate layers dispersed homogeneously in polymer sheet hinders the permeability of volatile degradation products out from the material and helps delay the degradation of the nanocomposites [35].

Figures 10a, b, c, and d show transmission electron microscopy (TEM) micrographs of the PLA/EPO composites reinforced with Na-MMT, CDFA-MMT, FHA-MMT, and FA-MMT, respectively. From the PLA/EPO/Na-MMT micrograph, it can be observed that the original Na-MMT stack morphology was fully preserved with PLA/EPO due to the incompatible nature of both constituents (Fig. 10a). Dark bundles represent the thickness of the individual clay layers or agglomerates. Figures 10b and c exhibit the TEM images of PLA/EPO/3% FA-MMT, and PLA/EPO/3% FHA-MMT nanocomposites, which show a good properties and composite effect. The dark bundles of modified clay are dispersed in PLA/EPO blend with intercalated state, which can be observed clearly in the images. The TEM micrograph of

PLA/EPO/2% CDFA-MMT (Fig. 10b) shows a higher degree of intercalation and some exfoliated zones.

CONCLUSIONS

Organophilic montmorillonites (FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT) were successfully prepared by cation exchange process. FTIR spectra indicate that the presence of alkylamidonium group resulting from the modification. The basal spacing (001 d) of FA-MMT, FHA-MMT, and CDFA-MMT increases from 1.23 to 2.71, 2.91 and 3.23 nm, respectively. Thermogravimetric analysis shows that the decomposition temperature of FA, FHA, and CDFA in the organoclay is higher compared with that of the pure of these fatty nitrogen compounds, suggesting that there is a strong intermolecular interaction between the alkylamidonium and the montmorillonite. PLA/EPO clay nanocomposites have been prepared by incorporating of 2% CDFA-MMT and 3% of both FA-MMT and FHA-MMT. TEM analysis shows that the prepared nanocomposites were an intercalated (FA-MMT and FHA-MMT) and partially exfoliated types (CDFA-MMT). The TGA thermograms of PLA/EPO/clay nanocomposites demonstrate higher decomposition temperatures in comparison with that of PLA/EPO composites. The XRD patterns revealed that the interlayer distance of organoclays in PLA/EPO blend was significantly increased.

REFERENCES

1. Y. Lemmouchi, M. Murariu, A. Santos, A. Schacht, and P. Dubois, Eur. Polym. J. **45**, 2839 (2009).
2. H. Tsuji and Y. Ikada, J. Appl. Polym. Sci. **67**, 405 (1998).
3. T. Iwata and Y. Doi, Macromolecules **31**, 2461 (1998).
4. D. Sawai, K. Takahashi, T. Imamura, K. Nakamura, T. Kanamoto, and S. Hyon, Polym. Sci. Polym. Phys. **40**, 95 (2002).
5. M. Murariu, A. Ferreira, M. Pluta, L. Bonnaud, M. Alexandre, and P. Duboi, Eur. Polym. J. **44**, 3842 (2008).
6. R. Auras, S. Singh, and J. Singh, Packag. Technol. Sci. **18**, 207 (2005).
7. R. Auras, B. Harte, S. Selke, and R. Hernandez, J. Plastic. Film. Sheet. **19**, 123 (2003).
8. A. Nijenhuis, E. Colstee, D. Grijpma, and A. Pennings, Polymer **37**, 5849 (1996).
9. L. Liu, S. Li, H. Garreau, and M. Vert, Biomacromol **1**, 350 (2000).
10. N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, and J. Sarasua, Polym. Eng. Sci. **46**, 1299 (2006).
11. Y. Li and H. Shimizu, Macromol. Biosci. **7**, 921 (2007).
12. M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, and E. Wintermantel, J. Appl. Polym. Sci. **90**, 1731 (2003).
13. N. Ogata, H. Sasayama, K. Nakane, and T. Ogihara, J. Appl. Polym. Sci. **89**, 474 (2003).
14. Z. Kulinski and E. Piorkowska, Polymer **46**, 10290 (2005).
15. Z. Ren, L. Dong, and Y. Yang, J. Appl. Polym. Sci. **101**, 1583 (2006).
16. P. LeBaron, Z. Wang, and T. Pinnavaia, Appl. Clay. Sci. **15**, 11 (1999).
17. M. Alexandre and P. Dubois, Mater. Sci. Eng. R. Rep. **28**, 1 (2000).
18. A. Okada and A. Usuki, Macromol. Mater. Eng. **291**, 1449 (2006).
19. E. Giannelis, Adv. Mater. **8**, 29 (1996).
20. B. Zidelkheir1, and M. Abdelgoad, J. Therm. Anal. Cal. **94**, 181 (2008).
21. A. Pérez-Santano, R. Trujillano, C. Belver, A. Gil, and M. Vicente, J. Colloid. Interface. Sci. **284**, 239 (2005).
22. O. Arroyo, M. Huneault, B. Favis, and M. Bureau, Polym. Compos. **31**, 114 (2010).
23. M. Paul, M. Alexandre, P. Degée, C. Henrist, A. Rulmont, and P. Dubois, Polymer **44**, 443 (2003).
24. E. Al-Mulla, W. Yunus, N. Ibrahim, and M. Rahman, J. Oleo Sci. **58**, 467 (2009).
25. W. Hoidy, M. Ahmad, E. Al-Mulla, W. Yunus, and N. Ibrahim, J. Oleo Sci. **59**, 15 (2010).
26. E. Al-Mulla, W. Yunus, N. Ibrahim, and M. Rahman, J. Oleo Sci. **59**, 80 (2010).
27. ASTM D638-03, Standard test method for tensile properties of plastics (2004).
28. E. Al-Mulla, W. Yunus, N. Ibrahim, and M. Rahman, J. Mater. Sci. **45**, 1942 (2010).
29. Y. Vu, J. Mark, L. Pham, and M. Engelhardt, J. Appl. Polym. Sci. **82**, 1391 (2001).
30. M. Arroyo, M. Lopez-Manchado, and B. Herrero, Polymer **44**, 2447 (2003).
31. M. Pospisil, A. Kalcndova, P. Capkova, J. Simonik, and M. Valaskova, J. Colloid. Interface Sci. **227**, 154 (2004).
32. T. Agag and T. Takeichi, Polymer **41**, 7083 (2000).
33. Y. Xi Y, W. Martens, H. He, and R. Frost, J. Therm. Anal. Cal. **81**, 91 (2005).
34. M. Manchado and B. Herrero, Polymer **44**, 2447 (2003).
35. S. Jamaliah, M. Wan, Z. Khairul, M. Dahlan, and A. Mansor, Polym. Test **24**, 211 (2005).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 248–255

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ АМОРФНЫЙ ПОЛИМЕР–КРАСИТЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА[1]

© 2011 г. А. В. Волков*, А. А. Тунян, М. А. Москвина*, А. И. Дементьев**, Н. Г. Ярышев**, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев***

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 11999 Москва, Ленинские горы*

***Московский педагогический государственный университет 119882 Москва, Несвижский пер., 3*

Поступила в редакцию 18.03.2010 г.
Принята в печать 28.06.2010 г.

Исследованы процессы миграции молекул красителя и залечивания структурных неоднородностей (внутренних поверхностей раздела), протекающие при термообработке в системе аморфный полимер–краситель, на примере композиции ПВХ–родамин 6Ж, сформированной методом крейзинга. Методом спектроскопии в видимой области с параллельной регистрацией линейных размеров образца получены данные по кинетике указанных процессов. Молекулы красителя при термообработке выше T_c мигрируют в мономерной форме с поверхности фибриллизованного материала крейзов в объем блочной части полимерной матрицы с образованием равномерно окрашенных прозрачных образцов. Процесс залечивания композиций полимер–краситель в общем случае включает две основные стадии – быструю и медленную (~1 и ~2000 мин при 85°С). Молекулярный механизм первой стадии связан с ростом конформационной энтропии при усадке образца, в результате которой идет процесс снижения пористости. Медленная стадия представляет собой процесс исчезновения межфибриллярных границ. Механизм этой стадии обусловлен рептационной подвижностью макромолекул. Явление залечивания (в широком понимании этого термина) следует рассматривать как процесс, приводящий к снижению свободной поверхностной энергии полимерной системы.

ВВЕДЕНИЕ

Метод крейзинга полимеров в ААС позволяет получать широкий набор полимерных композиций с самыми различными соединениями (красителями в частности) [1–3]. Метод модификации полимеров с использованием явления крейзинга основан на их фундаментальном свойстве – способности к образованию нанопористой структуры с размером пор и фибрилл ~10 нм в процессе пластического деформирования (крейзинга) полимерного материала (пленки, волокна) в ААС [1, 2, 4]. Введение красителя в полимерную матрицу осуществляется либо путем вытяжки полимера в ААС, содержащей низкомолекулярный органический компонент, либо путем его деформации в жидкой среде, не содержащей такого компонента, с последующим перенесением в раствор красителя в подходящем растворителе. В обоих случаях раствор красителя заполняет возникающую при деформации полимера пористую структуру, морфология которой характеризуется набором ориентированных фибрилл, разделенных пустотами. Образование прозрачных однородно окрашенных композиций на основе аморфных полимеров, содержащих молекулы красителя, тесно связано с протеканием в полимерной среде при термообработке двух важных процессов – так называемого залечивания (исчезновения, затягивания) внутренних межфазных поверхностей раздела (рассеивающих центров – микронеоднородностей сплошной среды [5]) и миграции молекул вводимого компонента в объеме образца [6, 7].

В связи с этим целью настоящей работы является изучение особенностей протекания указанных процессов в композициях аморфный полимер–органический краситель (на примере ПВХ–Р6Ж), полученных методом крейзинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного поливинилхлорида, ПВХ (толщина 180 мкм, степень кристалличности менее 5%,

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00411-а), гранта государственной поддержки Ведущих школ (НШ 2467.2008.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

E-mail: Volkov203@yandex.ru (Волков Александр Васильевич).

$M_w \sim 5 \times 10^4$, $T_c = 76°C$). Красителем служил родамин 6Ж (**Р6Ж**, этиловый эфир диэтиламино-*о*-карбоксифенилксантенил хлорид, фирма "SIGMA"). Содержание Р6Ж в образце определяли спектральным методом по полосе поглощения в видимой области мономерной формы красителя ~525 нм (спектрофотометр "Ultrospec 110 pro Amergham") [6, 8]. Для построения кинетических кривых зависимости интенсивности (оптической плотности D) полосы поглощения мономерной формы Р6Ж от времени обработки образца за величину D принимали изменение (рост) оптической плотности полосы ~525 нм при термообработке. Регистрация таких изменений интенсивности полосы поглощения позволяет получать информацию о миграции молекул красителя в полимерной матрице.

Кинетику процесса залечивания композиций при термообработке исследовали двумя методами. Первый базировался на анализе уровня рассеяния образца при регистрации спектров в видимой области. Интенсивность рассеяния определяли в единицах оптической плотности D_s при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения красителя на уровне базовой линии этой полосы. Снижение уровня рассеяния ΔD_s находили в данном случае как разницу (в процентах) между начальным (до термообработки, D_0) и текущим D_s уровнем рассеяния образца ($\Delta D_s = 100[D_0 - D_s]/[D_0 - D_{inf}]$), где D_{inf} – предел, к которому стремится уровень рассеяния при достаточно большом времени термообработки. Спектры записывали по однолучевой схеме. Для этого сначала регистрировали спектр пустой кюветы, который автоматически заносился в память приборного компьютера. Затем снимали спектр образца в кювете. Результирующий спектр представлял собой разницу указанных спектров.

Параллельно с регистрацией уровня рассеяния при термообработке композиций исследовали кинетику усадки образца путем измерения его линейных размеров (второй метод исследования процесса залечивания). Усадку композиции Δl_t рассчитывали в процентах как разницу между размером образца после вытяжки l_0 и текущим его размером l_t, который он приобретает в процессе усадки ($\Delta l_t = 100[l_0 - l_t]/\Delta l_0$, где Δl_0 – разница между размером образца до и после вытяжки). Длительность отжига композиций при каждой температуре соответствовала выходу регистрируемых параметров (интенсивности полосы поглощения красителя и уровня рассеяния образца) на стационарный уровень.

Композиции полимер–краситель получали путем деформации полимерного образца (степень вытяжки 15%) в изопропиловом спирте (ААС) с последующим его перенесением в изометрических условиях в водный раствор красителя (время выдержки в растворе 30 мин, концентрация раствора 10^{-4} моль/л). Обработка полимера, подвергнутого крейзингу, в таком растворе приводила к сорбции молекул красителя из водной среды в нанопористой структуре полимерной матрицы. Удаление жидкой среды из образца после стадии крейзинга и введения (сорбции) молекул красителя в фибриллизованный материал крейзов проводили, не освобождая его из растягивающего устройства (изометрические условия). Методика получения композиций, используемая в настоящей работе, позволила провести сравнительные исследования кинетики изменения уровня рассеяния и линейных размеров образца при термообработке, что, на наш взгляд, совершенно необходимо для понимания сущности и механизма процесса залечивания полимерных систем, полученных с использованием явления крейзинга.

Данные, полученные методом спектроскопии, дополняли результатами ДСК (T_c находили при скорости сканирования 10 град/мин на ДСК-анализаторе "Mettler TA 4000"). Оптико-микроскопические снимки композиций получали с использованием микроскопа МЕТАМ РВ-21 (фирма ЛОМО). Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi-S520". Образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли золотом. При анализе оптических снимков следует иметь в виду, что в оригинале участки, заполненные молекулами Р6Ж, выглядят окрашенными в розовые и красные тона (на фото в черно-белом варианте – разные оттенки черного).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология полимерной матрицы, деформированной в ААС по механизму классического крейзинга, представляет собой чередование нанопористых пластически деформированных участков (крейзов) и областей блочного неориентированного полимера, расположенных перпендикулярно оси вытяжки полимерного материала. Их ширина лежит обычно в пределах от нескольких десятых до десятков микрон. При этом структура крейза (образец находится в ААС в изометрических условиях) выглядит как набор ориентированных вдоль оси вытяжки фибрилл, разделенных пустотами (порами), причем размер пор и фибрилл составляет в среднем ~10 нм, а объемная доля фибрилл в крейзах равна ~25% [4]. Фибриллы можно рассматривать в качестве асимметричных коллоидных частиц (наночастиц, представляющих собой ансамбль ориентированных вдоль оси вытяжки макромолекул), концы которых фиксированы на противоположных стенках крейза. Благодаря появлению у полимер-

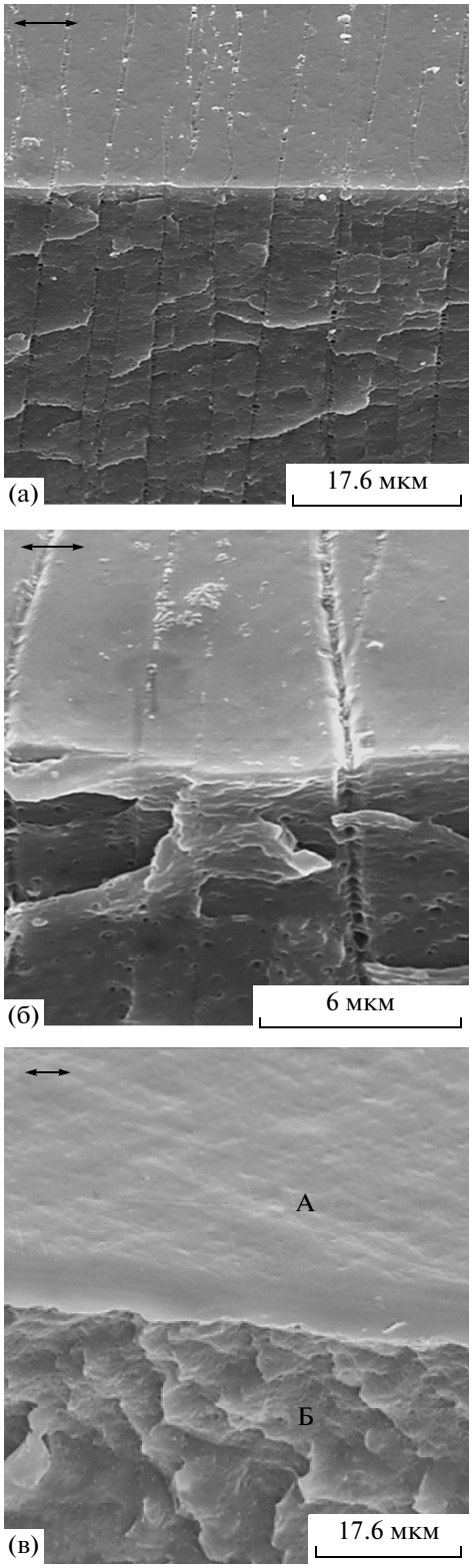


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки композиции ПВХ–Р6Ж до (а, б) и после термообработки при 110°С (в). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л. Стрелкой показано направление вытяжки. А – внешняя поверхность, Б – поверхность скола.

ных материалов, подвергнутых крейзингу, высокоразвитой поверхности, связанной с наличием фибрилл, такие материалы становятся хорошими сорбентами.

При удалении жидкой среды из полимерной композиции в изометрических условиях (после крейзинга) образец сохраняет свои линейные размеры. При невысоких степенях деформации это относится не только к его размеру вдоль оси вытяжки, но и к двум другим параметрам (ширине и толщине), характеризующим геометрию образца. При этом его пористость определяется степенью деформации и сохраняется на уровне, который имел место непосредственно в ААС после проведения стадии крейзинга (в нашем случае ~10%), сохраняется также и ширина (раскрытие) крейзов (0.2–0.5 мкм, рис. 1а, 1б) [4]. Однако диаметр пор в результате удаления жидкой среды из образца в изометрических условиях резко возрастает и составляет в среднем 0.2–0.5 мкм (рис. 1б), т.е. приблизительно совпадает с шириной раскрытия крейзов при вытяжке. Это обусловлено слипанием (коагуляцией) фибрилл боковыми поверхностями под действием капиллярных и поверхностных сил с образованием ориентированных фибриллярных агрегатов. Результирующая морфология полимерной композиции должна обладать достаточно высоким уровнем рассеяния в связи с присутствием в ее структуре рассеивающих элементов – внутренних межфазных поверхностей раздела, таких как граница между крейзами и блочной частью, а также межфибриллярная поверхность контакта и поверхность, связанная с наличием пор в крейзах.

На рис. 2 приведены спектры композиции ПВХ–Р6Ж до и после термообработки выше T_c полимерной матрицы. Обращают на себя внимание следующие особенности поведения спектральных характеристик. Термообработка приводит к резкому увеличению интенсивности полосы поглощения красителя и к сильному снижению уровня рассеяния полимерной композиции. До отжига композиции молекулы красителя локализованы в структуре крейзов в виде агрегатов, в частности димеров (полосы ~510–515 и 545–550 нм [6, 8]) в адсорбированном состоянии на поверхности фибрилл, т.е. они распределены в матрице полимера крайне неравномерно. Это и является причиной очень низкого значения интенсивности полосы поглощения красителя. Резкое увеличение интенсивности при отжиге обусловлено ростом равномерности распределения молекул Р6Ж в матрице полимера в результате миграции молекул красителя в мономерной форме (полоса ~525 нм [6, 8]) в объеме образца (фибриллы, блочная часть) при термообработке, поскольку формирующаяся композиция начинает подчиняться закону Ламберта–Бэра.

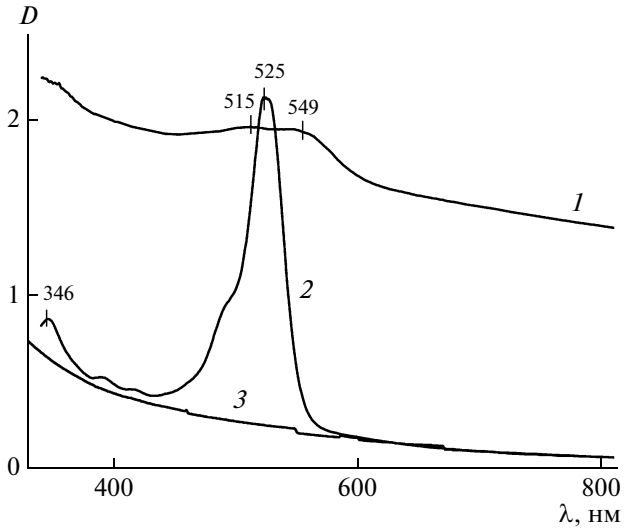


Рис. 2. Спектры поглощения композиции ПВХ–Р6Ж до (*1*) и после термообработки при 110°C (*2*); *3* – спектр исходного некрейзованного полимера. [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

Кинетические кривые накопления мономерной формы в композиции в процессе ее обработки при 40–95°C представлены на рис. 3. Следует отметить, что температурный диапазон стеклования ПВХ после его деформации в ААС на 15% и последующей сушки при комнатной температуре в изометрических условиях составляет ~69–83.5°C с точкой перегиба на кривой ДСК при 76°C. Как следует из рис. 3, резкое увеличение содержания мономерной формы молекул красителя в объеме образца наблюдается лишь выше стандартной температуры стеклования полимера в блоке. Выход кинетических кривых при этих температурах (85, 95°C) на плато означает состояние, при котором молекулы красителя достаточно равномерно распределены в объеме композиции. Увеличение равномерности распределения молекул красителя в матрице полимера обусловлено, на наш взгляд, их миграцией с поверхности фибрилл сначала в объем фибриллизованного материала крейзов, а затем и в объем блочной части полимерного образца. Заметное, хотя и очень слабое, повышение интенсивности полосы ~525 нм при 65 и особенно при 75°C (~10% от максимального) может быть обусловлено первой стадией такой миграции. Следует полагать, что нижний предел T_c фибриллизованного материала не превышает 65°C, т.е. по крайней мере часть фибрилл при данной температуре находится в высокоэластическом состоянии, что и обеспечивает проникновение молекул красителя в их объем. Полученный результат свидетельствует о том, что наличие крупномасштабной сегментальной подвижности является необходимым условием для миграции молекул красителя в матрице полимера.

Результаты, полученные спектральным методом, подтверждаются данными оптико-микроскопических исследований. На рис. 4 представлены оптико-микроскопические снимки исследуемых композиций до и после термообработки выше T_c полимерной матрицы. Хорошо видно, что термообработка приводит к равномерному окрашиванию полимерного образца вследствие

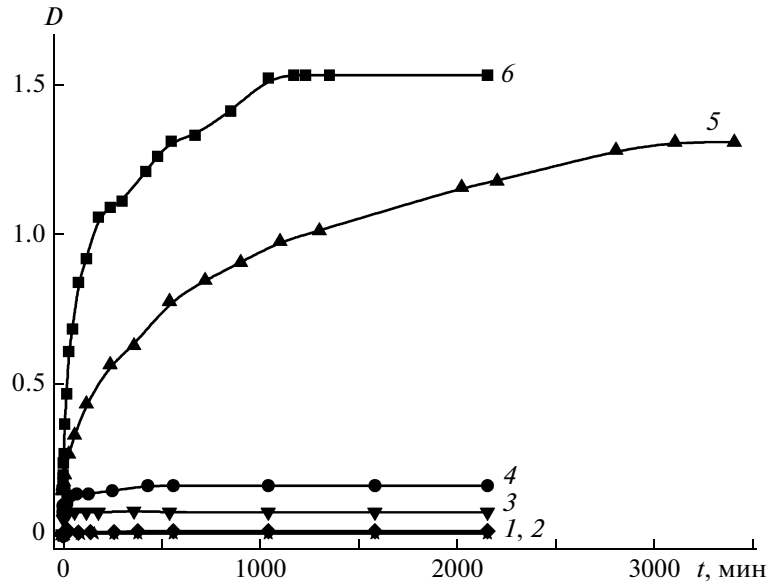


Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы поглощения Р6Ж ~525 нм в композиции ПВХ–Р6Ж от времени термообработки при 40 (*1*), 50 (*2*), 65 (*3*), 75 (*4*), 85 (*5*) и 95°C (*6*). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

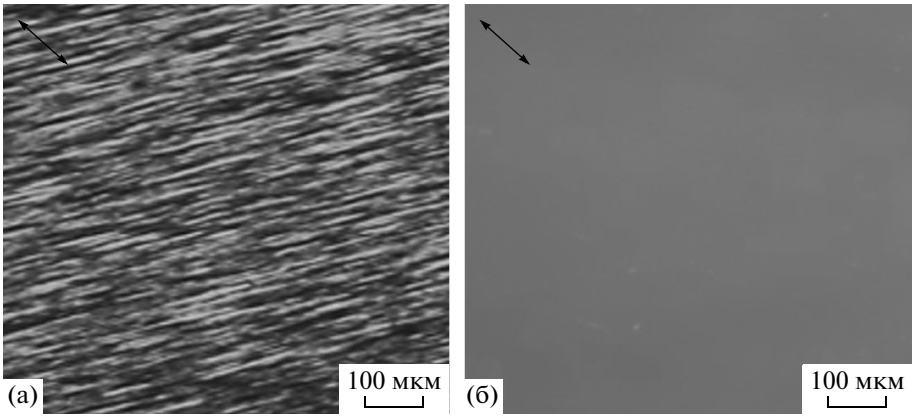


Рис. 4. Оптико-микроскопические снимки композиции ПВХ–Р6Ж до (а) и после термообработки при 110°С (б). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л. Стрелкой показано направление вытяжки.

миграции молекул красителя из мест локализации на поверхности фибрилл по всему объему полимерной композиции.

Изменение уровня рассеяния при термообработке композиций (рис. 2) обусловлено процессом залечивания (исчезновения) рассеивающих элементов оптической среды – внутренних межфазных поверхностей раздела. К таким рассеивающим структурным элементам относится поверхность раздела крейз – блочная часть, которая, как видно на электронно-микроскопическом снимке (рис. 1), исчезает при термообработке. На рис. 5 показана кинетика изменения уровня рассеяния композиции ПВХ–Р6Ж при 40–95°С. Сразу же обращают на себя внимание два экспериментальных результата. Первое – кинетические кривые в широком временном интервале линейно зависят от времени в степени 1/4 (такие линейные участки наблюдаются при 75°С и особенно отчетливо при 85 и 95°С). Второе – каждой температуре в диапазоне 50–95°С соответствует свой стационарный уровень рассеяния, который снижается с ростом температуры обработки.

Первый результат является достаточно веским аргументом в пользу протекания процесса, связанного со снижением уровня рассеяния, во временных рамках, соответствующих искомой зависимости, по рептационному механизму. Рептационная подвижность макромолекул осуществляется их одномерной диффузией вдоль своего контура между узлами сетки зацеплений путем миграции рептационных петель (набора конформеров) по цепочке мономерных звеньев без существенного изменения конфигурации всей цепи [9, 10]. В результате такой одномерной диффузии макромолекулы способны переходить через границу раздела фаз в полимерной матрице, что приводит к исчезновению данной границы [11, 12]. Уровень рассеяния при этом снижается. Согласно работам [11, 12], экспериментальным фактом, который доказывает существование такого механизма, является степенная зависимость кинетических параметров от времени с показателем степени 1/4. Исчезновение крейзов на электронно-микроскопических (рис. 1) и оптико-микроскопических (рис. 4) снимках после термообработки композиции служит еще одним подтверждением протекания процесса залечивания.

На рис. 6 приведены кинетические кривые изменения линейного размера образца (усадка вдоль оси вытяжки) при разной температуре. Как видно на рис. 6б, существует очень короткий начальный участок (длительностью порядка ~1 мин) резкого снижения размера образца, который соответствует области интенсивного изменения уровня рассеяния на рис. 5б. Затем следует достаточно заметный индукционный период, в течение которого размер образца не меняется или меняется очень слабо, после чего наблюдается участок, который спрямляется в координатах от времени в степени 1/4. По аналогии с результатами, полученными для кинетики изменения уровня рассеяния, механизм усадки на этом линейном участке мы связываем с рептационной подвижностью макромолекулярных цепей.

Кинетика изменения уровня рассеяния ΔD_s и усадки образца Δl_t в процессе его термообработки при 85°С представлена на рис. 7. Сравнение кинетических кривых изменения разных параметров на одном рисунке в одних и тех же координатах (по оси ординат отложен процент изменения указанных величин) позволяет наиболее убедительно показать и сравнить временные рамки протекания соответствующих процессов и предложить наиболее правильную их интерпретацию. При рассмотрении рис. 7 сразу же бросается в глаза следующий важный результат, а именно,

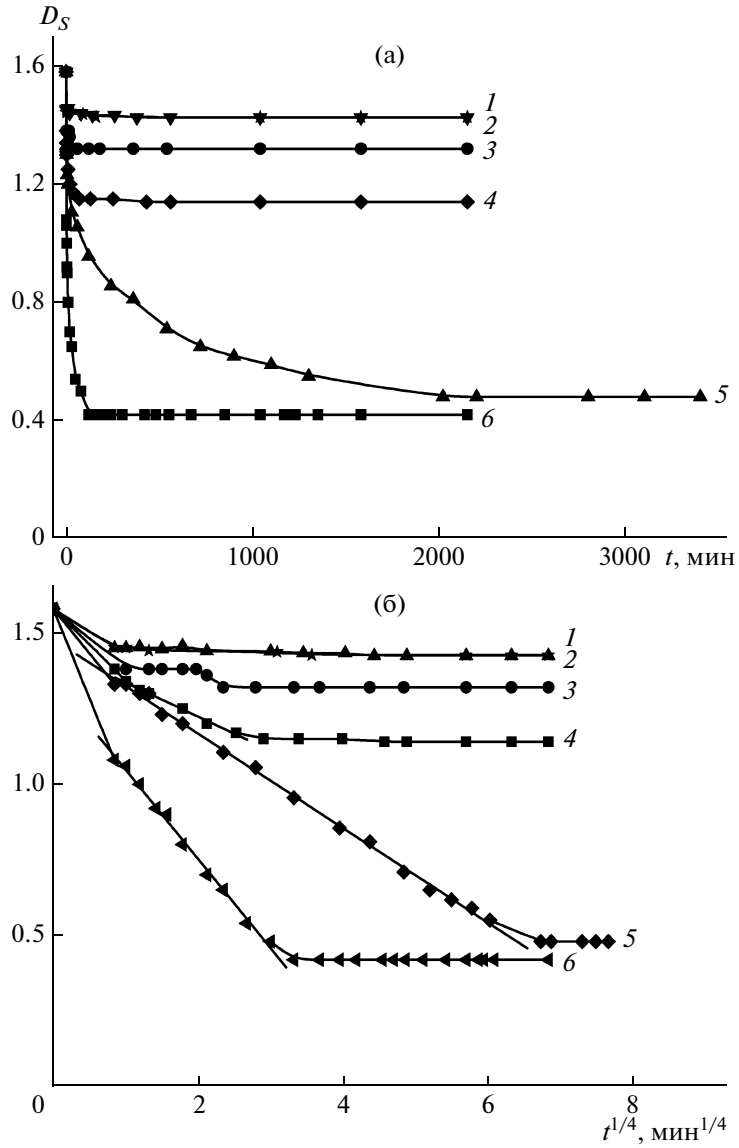


Рис. 5. Зависимость уровня рассеяния композиции ПВХ–Р6Ж в процессе термобработки от времени (а) и от времени в степени 1/4 (б) при 40 (*1*), 50 (*2*), 65 (*3*), 75 (*4*), 85 (*5*) и 95°С (*6*). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

время снижения уровня рассеяния (~2000 мин) при термообработке в ~15 раз превышает время усадки образца (120 мин). Следует подчеркнуть, что представленная на рис. 7б линейная зависимость снижения уровня рассеяния не проходит через начало координат. Этот факт свидетельствует о том, что молекулярный механизм снижения уровня рассеяния на самом начальном этапе термообработки (длительность которого не превышает 1 мин) не связан с рептационной подвижностью макромолекул. Очень быструю усадку образца (~80%) и достаточно сильное снижение его уровня рассеяния (20–25%) на начальном этапе, не превышающем 1 мин при 85°С (рис. 7б), логично связать с изменением конформационного состояния макромолекул вследствие *транс-гош*-переходов т.е. с ростом конформационной энтропии полимерной композиции. Следующий этап (~120 мин) приводит к завершению усадки образца. Сокращение линейного размера композиции (а значит, и ее пористости) с ~80 до 100%, как уже указывалось, протекает, по-видимому, в соответствии с механизмом, предполагающим рептационную подвижность макромолекул. Поскольку процесс усадки сопровождается пропорциональным снижением пористости, а следовательно, и внутренней удельной поверхности образца, такое сокращение фазовой границы раздела, связанной с наличием пор, можно рассматривать как залечивание. Таким образом, можно полагать, что ос-

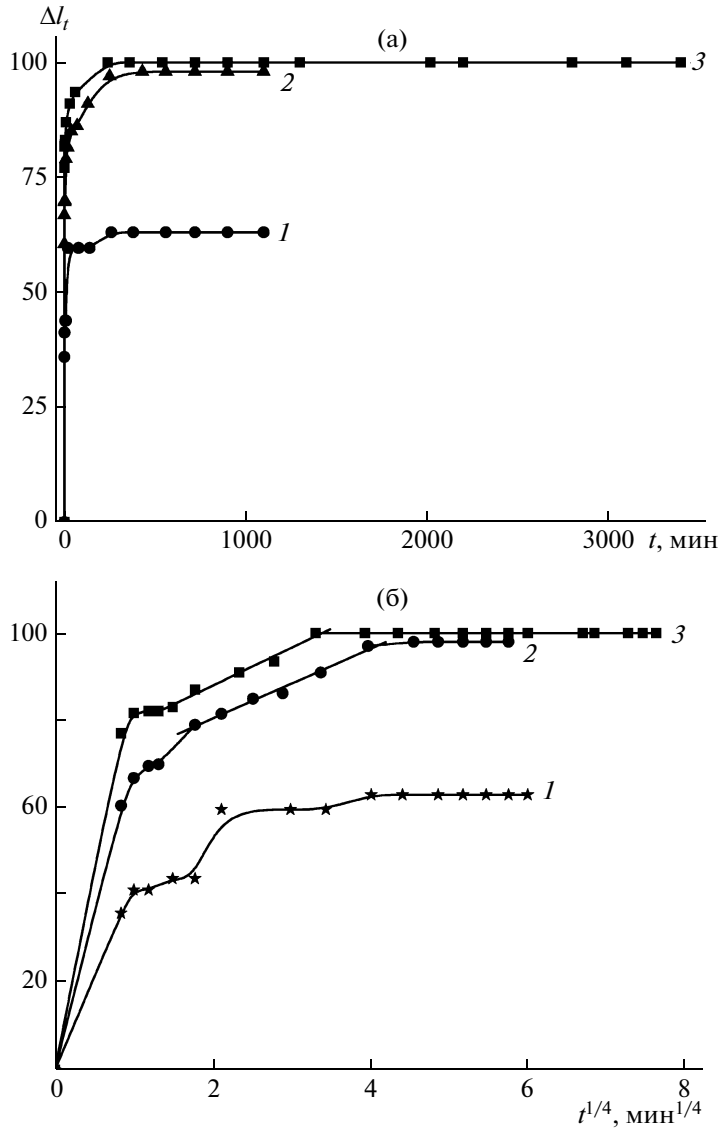


Рис. 6. Зависимость степени усадки композиции ПВХ–Р6Ж в процессе термообработки от времени (а) и от времени в степени 1/4 (б) при 65 (*1*), 75 (*2*) и 85°С (*3*). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

новная часть (~80%) объема пористой структуры залечивается путем сворачивания макромолекул по энтропийному механизму (быстрый процесс). Завершается залечивание пористой структуры (гораздо более медленный процесс) по механизму, связанному с рептационной подвижностью макромолекул. Залечиванию пористой структуры способствуют внутренние напряжения, существующие вокруг пор. Макромолекулы при этом мигрируют с поверхности пор в объем полимерной матрицы.

Линейный участок падения уровня рассеяния на рис. 7б обусловлен главным образом исчезновением межфибриллярных границ раздела (границы контакта между фибриллами) по рептационному механизму. Данный процесс заключается в медленной миграции макромолекулярных цепочек (или их фрагментов) из одной фибриллы в другую. Межфибриллярная поверхность раздела исчезает, исчезает также граница между крейзами и блочной частью, поскольку они становятся структурно неразличимы. Как следствие, уровень рассеяния снижается. Указанный процесс должен приводить к уменьшению удельной величины свободной поверхностной энергии межфибриллярной границы γ (значение γ стремится к нулю). При этом, естественно, стремится к нулю и общая величина свободной поверхностной энергии G, связанной с существованием межфибриллярных границ, поскольку значение G определяется как произведение внутренней поверхности S на γ. Данный процесс также можно рассматривать как залечивание. Итак, наиболее широкая трактовка термина “залечивание” подразумевает, на наш

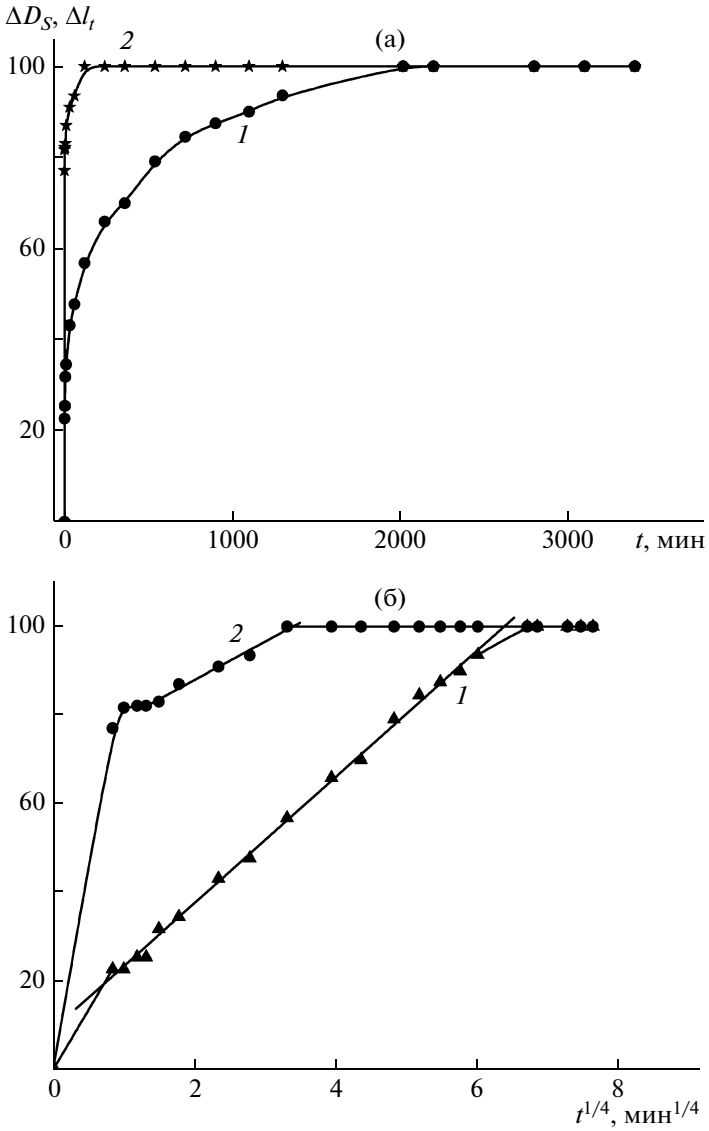


Рис. 7. Зависимость снижения уровня рассеяния (*1*) и усадки (*2*) композиции ПВХ–Р6Ж в процессе термообработки от времени (а) и от времени в степени 1/4 (б) при 85°С. [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

взгляд, любой процесс, протекающий с уменьшением свободной поверхностной энергии полимерной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bakeev N.F., Volynskii A.L.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
3. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М.* Пат. 2305724. Россия. 2006.
4. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
5. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.*// Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 10. С. 1783.
6. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Волынский А.Л., Дементьев А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 823.
7. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Волынский А.Л., Дементьев А.И., Ярышев Н.Г., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 446.
8. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
9. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
10. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
11. *Wool R.P., O'Connor K.M.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5983.
12. *Boiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J.* // Polymer. 2005. V. 46. № 16. P. 6016.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 256–262

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:539.2:547.458.82

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОВИАРГОЛА И НАНОЧАСТИЦ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2011 г. И. П. Добровольская*, В. Е. Юдин*, Н. Ф. Дроздова, В. Е. Смирнова*, И. В. Гофман*, Е. Н. Попова*, А. М. Бочек*, Н. М. Забивалова*, И. В. Плугарь*, Е. Ф. Панарин***

**Учреждение Российской академии наук*
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Федеральное государственное унитарное предприятие*
Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей"
191015 Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

Поступила в редакцию 05.04.2010 г.
Принята в печать 08.09.2010 г.

Методами рентгеновской дифракции исследована структура пленочных композитов на основе метилцеллюлозы и наполнителей из монтмориллонита, а также наночастиц Ag, стабилизированных поливинилпирролидоном (повиаргол). Показано, что наночастицы монтмориллонита в композите находятся в эксфолиированном состоянии; при содержании наночастиц менее 7 мас. % кристалличность метилцеллюлозы увеличивается. Наличие наполнителя и упорядочение структуры матрицы приводят к повышению упругих характеристик и увеличению температуры разложения композитов. Методами рентгеноструктурного анализа показано, что размер частиц Ag в композите метилцеллюлоза–повиаргол составляет около 30 нм. Введение до 20 мас. % повиаргола способствует кристаллизации метилцеллюлозы. Пленочные композиты на основе метилцеллюлозы и повиаргола обладают прочностными и деформационными характеристиками, позволяющими использовать такие материалы в медицине и сельском хозяйстве.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию структуры композитов на основе производных целлюлозы и наполнителей из гидросиликатных наночастиц посвящены работы [1–5]. Показано, что частицы монтмориллонита (**ММТ**) в интеркалированном и эксфолиированном состояниях способны существенно изменять свойства композита – повышать модуль упругости, улучшать барьерные свойства, в частности уменьшать водопроницаемость пленочных композитов [5]. Поэтому при наполнении полимерной матрицы наночастицами важно уметь контролировать структурное состояние наполнителя, степень его дисперсности, характер взаимодействия частиц различного химического строения, формы и размеров с макромолекулами матрицы. В работе [6] приводятся данные по взаимодействию наночастиц золота и ММТ с раствором хитозана поли-(2-амино-2-деокси-(1-4)-β-D-глюкопиранозы). Из результатов микроскопических исследований следует, что частицы металла имеют плоскую, чешуйчатую форму.

E-mail: dobrov@hq.macro.ru (Добровольская Ирина Петровна).

В работах [7–9] показано, что нанокомпозиты Ag, стабилизированные поливинилпирролидоном (**ПВП**), проявляют широкий спектр антимикробного действия в отношении большого числа бактерий. В России они выпускаются под названием "повиаргол", который рекомендован для использования в медицинской практике в виде 1–5%-ных водных растворов. Вместе с тем формование пленочных перевязочных материалов из повиаргола затруднено, поскольку пленки из повиаргола обладают высокой хрупкостью. Данное обстоятельство препятствует их использованию для лечения раневых инфекций. Известно, что метилцеллюлоза (**МЦ**) – водорастворимый эфир целлюлозы обладает волокно- и пленкообразующими свойствами [10], широко применяется при получении лекарственных препаратов. Поэтому представляет интерес получение, исследование структуры, а также прочностных и деформационных свойств пленочных композитов на основе МЦ и наполнителя повиаргола.

Для прогнозирования свойств нанокомпозитов на основе полимерной матрицы необходима информация о влиянии химического строения, формы и размеров частиц наполнителя на свой-

ства композита. Сравнительное исследование структурных особенностей и свойств нанокомпозитов, включающих плоские частицы ММТ и пленок, в состав которых входят наночастицы Ag, модифицированные аморфным полимером, позволит получить данные о роли формы частиц и влиянии аморфного полимера на молекулярную упорядоченность полимерной матрицы. Можно предположить, что наличие аморфного ПВП, обладающего существенно более низкой молекулярной массой, чем МЦ, будет увеличивать свободный объем полимера и тем самым способствовать кристаллизации матрицы МЦ. Кроме того, наличие плоских частиц ММТ, находящихся в эксфолиированном состоянии, будет также приводить к упорядочению структуры матрицы.

Цель настоящей работы – исследование надмолекулярной структуры, механических и термических свойств пленочных композитов на основе МЦ и наполнителей из повиаргола, а также ММТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы пленочного материала использовали промышленную МЦ со степенью замещения 1.62 и $M = 1.5 \times 10^5$. Наполнителями служили Na-ММТ с катионообменной емкостью 92.6 мэкв/100 г фирмы "Southern Clay Products, Inc." (США) и повиаргол производства Специального конструкторского технологического бюро "Технолог" (Санкт-Петербург).

Пленочные композиционные образцы получали формованием через щелевую фильеру на стеклянную подложку жидкой композиции, состоящей из раствора МЦ в воде с концентрацией 2% и наполнителя – ММТ или повиаргола. Перед введением в раствор полимера ММТ подвергали ультразвуковому диспергированию в воде в течение 1 ч при частоте колебаний 40 кГц на установке УЗВ-1.3. Композитные пленки МЦ–повиаргол приготавливали из водных растворов смесей соответствующих компонентов. Толщина пленочных композитов 40–50 мкм.

Структуру композитов исследовали методами мало- и большеугловой рентгеновской дифракции на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV фирмы "Rigaku" (Япония) со щелевой коллимацией; использовали CuK_α-излучение. Большеугловые измерения проводили на отражение, в режиме $\theta - 2\theta$, малоугловые – на просвет. Интегральную интенсивность определяли интегрированием малоуглового рассеяния в диапазоне углов 0.1°–1.0°. Пакет пленок размером 10×10 мм имел толщину 300 мкм.

Температурные зависимости модуля упругости получали методом динамического механического анализа (**ДМА**) на приборе DMA 242C фирмы "Netzsch". Измерения выполняли на частоте 1 Гц с амплитудой колебания 30 мкм в температурном диапазоне 22–450°C при скорости нагревания 5 град/мин. ТГА проводили на приборе 209 F1 фирмы "Netzsch", скорость нагревания 20 град/мин. Температуру начала разложения композита T_1 находили по величине потери массы 1%.

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 мм и длиной рабочей части 20 мм. Использовали установку для механических испытаний UTS 10 (Германия), скорость растяжения составляла 10 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены рентгенодифрактограммы МЦ, а также пленочных композитов на ее основе, содержащих 1–7 мас. % ММТ. Наличие размытых дифракционных максимумов на пленке МЦ указывает на ее слабо упорядоченную частично кристаллическую структуру (небольшой размер кристаллитов, их высокая дефектность). При введении добавок ММТ наблюдается увеличение интенсивности рефлекса (020) при угле $2\theta = 20.2°$; кроме того, при содержании наполнителя более 3% появляется рефлекс (110) на угле $2\theta = 8.3°$, что свидетельствует об увеличении упорядоченности кристаллических областей МЦ. Следует отметить, что такие изменения дифракционной картины не очень значительны, но вполне заметны и находятся вне погрешности эксперимента.

Рост интенсивности рефлекса $2\theta = 20.2°$, $d = 0.43$ нм МЦ может быть связан не только с увеличением порядка между макромолекулами, но и с повышением ориентации макромолекул в плоскости пленки, а также с суперпозицией рефлексов МЦ и ММТ; для последнего также характерно наличие широкого рефлекса вблизи $2\theta = 20°$.

Известно [11–13], что в нативном состоянии частицы ММТ состоят из пакета базисных алюмосиликатных плоскостей, расстояние между которыми $d = 1.3$ нм. Об этом свидетельствует наличие на дифрактограмме ММТ максимума на угле $2\theta \approx 7.4°$ (рис. 1б, кривая *1*). Отметим, что данный максимум существует только для чистого ММТ, на дифрактограммах композитных пленок он отсутствует (рис. 1б, кривая *2*). Рефлекс от базисных плоскостей (001) ММТ не наблюдается и на дифрактограмме, полученной при съемке в торец пакета пленок, содержащих 5% наполнителя. Полученные данные указывают на отсутствие периодичности в расположении базисных плоскостей ММТ. Такая дифракционная картина характерна для ММТ в эксфолиированном состоянии.

Нахождение ММТ в эксфолиированном состоянии подтверждается результатами малоуглового рентгеновского исследования (рис. 2а), из которых видно, что с повышением содержания

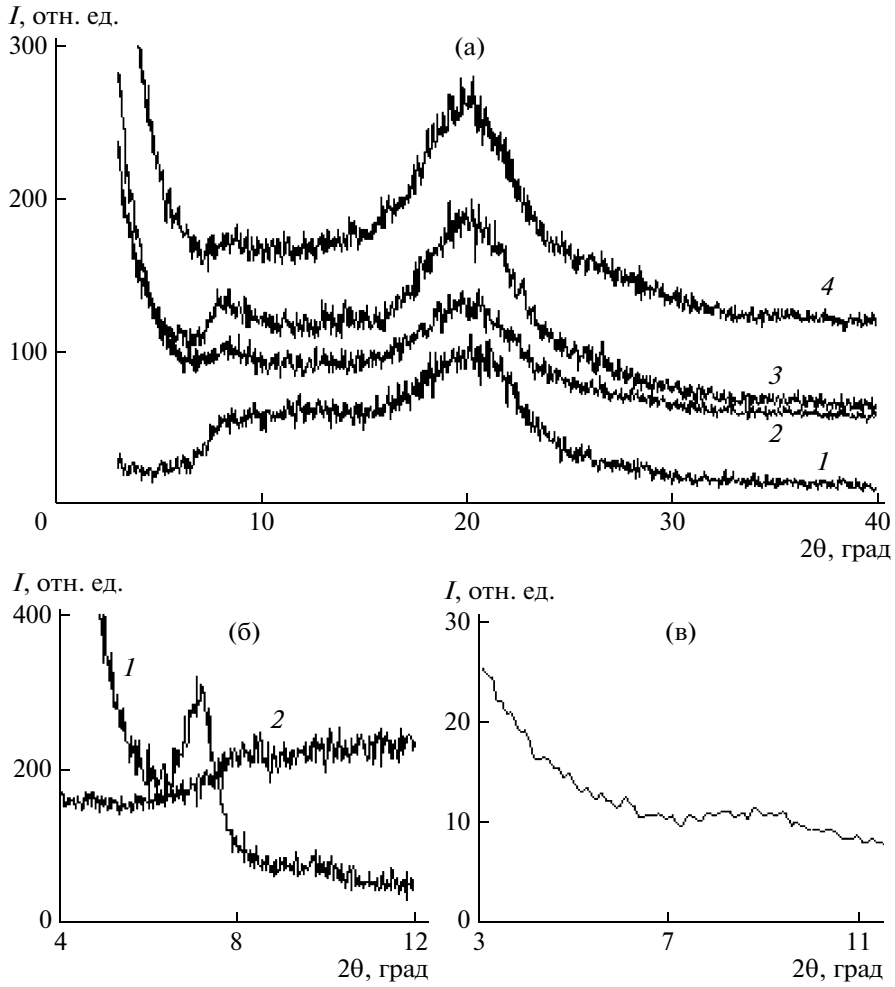


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы: а: для МЦ (*1*) и композитов, содержащих 3 (*2*), 5 (*3*) и 7% ММТ (*4*); б: для ММТ(*1*) и композита, содержащего 5% ММТ (*2*); в: для композита, содержащего 5% ММТ (съемка "в торец").

ММТ в пленочном композите интенсивность рассеяния увеличивается. Рост интегральной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 2б) при повышении содержания наполнителя свидетельствует об увеличении плотностной гетерогенности материала и наличии в нем частиц с размерами единицы-десятки нанометров. Такими частицами в исследуемых нанокомпозитах являются именно частицы ММТ в эксфолиированном состоянии.

Наличие плоских частиц в полимерной матрице способствует упорядочению ее структуры при формовании нанокомпозита, что проявляется в увеличении интенсивности при углах $2\theta = 8.3°$ и 20.2°, характерных для кристаллитов МЦ (рис. 1а, кривые *2* и *3*).

В работе [13] приводятся данные о направленной кристаллизации макромолекул ПИ на поверхности углеродных нановолокон как на матрице. Для пленок МЦ такими инициаторами кристаллизации, видимо, являются плоские наночастицы эксфолиированного ММТ. Отметим, что кристаллизационные процессы в полимерной матрице наблюдаются при содержании частиц наполнителя 3–5 мас. %.

Как показали проведенные исследования, кристаллизация матрицы МЦ происходит и при введении в нее повиаргола. При добавлении 10–20 мас. % повиаргола возрастает интенсивность рефлексов (110) и (020) МЦ на углах $2\theta = 8.3°$ и 20.2° (рис. 3), что указывает на увеличение упорядоченности ее кристаллических областей. При дальнейшем повышении содержания наполнителя до 50 мас. % (рис. 3, кривая *4*) интенсивность рефлексов МЦ вновь уменьшается. О наличии кристаллического серебра в композите свидетельствуют рефлексы при углах $2\theta = 32.4°$ и 38.2°, интенсивность которых монотонно увеличивается с ростом содержания повиаргола.

Частицы Ag находятся в оболочке из аморфного ПВП [14], содержание Ag в ПВП достаточно низко и составляет около 8 мас. % [8]. Учитывая,

что плотность Ag ($\rho = 10.5$ г/см^3) существенно выше плотности ПВП ($\rho \approx 1.15$ г/см^3), объемная доля металла в наполнителе составляет менее 0.01 и, следовательно, непосредственный контакт кристаллов серебра с макромолекулами МЦ практически невозможен.

Увеличение упорядоченности структуры МЦ при введении повиаргола, видимо, связано с тем, что кристаллизация – процесс, который включает в себя зарождение центров кристаллизации и увеличение их размеров. Скорость второй стадия обусловлена скоростью диффузии молекул (атомов) к зародышу кристаллизации. Диффузионные процессы в свою очередь существенно зависят от величины свободного объема в расплаве, растворе или твердом теле. Мы предполагаем, что наличие некристаллизующегося ПВП с существенно (почти в 10 раз) более низкой молекулярной массой, чем МЦ, увеличивает свободный объем, что способствует кристаллизационным процессам в МЦ.

Из большеугловых рентгенодифракционных измерений следует, что частицы Ag имеют кристаллическую структуру. Расчет размеров кристаллитов L_{hkl} по данным большеугловой дифракции проводили по методу Шеррера [15]:

$$L_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\beta\cos\theta_0}. \qquad (1)$$

Здесь λ – длина волны, β – полуширина рефлекса *hkl* (угловая ширина рефлекса на половине его высоты), θ_0 – брэгговский угол.

Такая оценка размеров имеет достаточно большую погрешность ввиду небольшой интенсивности рефлексов. Полученное значение размера кристаллитов Ag составляет около 20 нм. Реальная величина должна быть несколько выше, так как при расчете не учитывалось уширение рефлекса за счет дефектности кристаллитов.

Для более точного определения размеров частиц Ag был применен метод малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 4 приведены кривые рассеяния пленки МЦ и пленочных композитов, содержащих разное количество повиаргола. Из них следует, что введение 10 мас. % наполнителя, содержащего кристаллы Ag, приводит к существенному увеличению интенсивности рассеяния (рис. 4а, кривая *2*) и с дальнейшим повышением содержания наполнителя интенсивность рассеяния продолжает расти.

Размер рассеивающих частиц находили методом Гинье [16]. Его применение представляется корректным, так как в случае разбавленной системы полимерная матрица–Ag исключена межчастичная интерференция. Радиус инерции рассеивающих центров R_g рассчитывали следующим образом:

$$\ln I(s) = \ln I(0) - s^2R_g^2/3, \qquad (2)$$

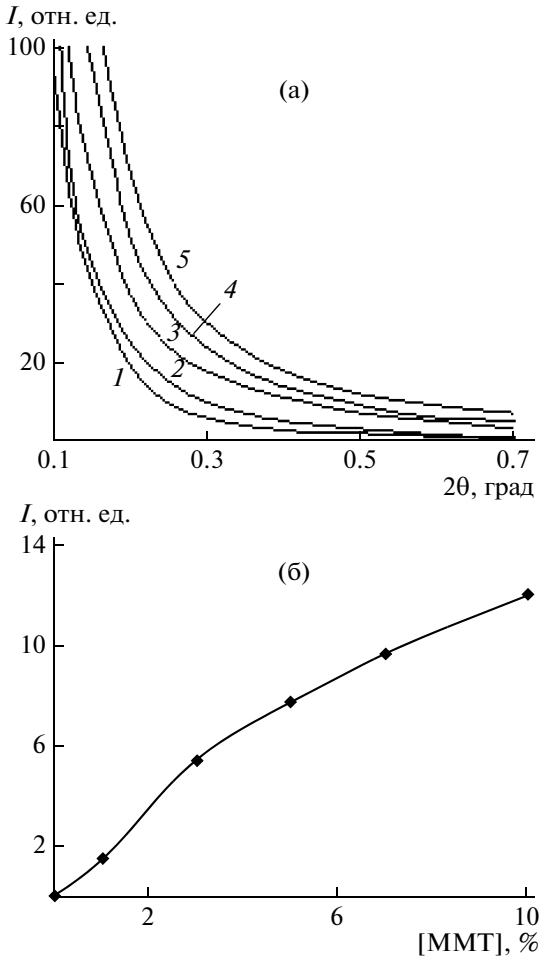


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (а) и зависимость интегральной интенсивности рассеяния от содержания ММТ (б) для МЦ (*1*) и пленочных композитов, содержащих 1 (*2*), 3 (*3*), 5 (*4*) и 10% ММТ (*5*).

где I – интенсивность рассеяния, $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$, λ – длина волны, θ – угол рассеяния.

На рис. 4б приведен график зависимости $I(s)$ в координатах Гинье ($\ln I$–s^2). Как видно, кривая в широком диапазоне значений s^2 хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, что позволяет корректно определить радиус инерции. Предполагая, что частицы Ag имеют форму шара, можно определить их средний размер R по формуле

$$R_g^2 = \frac{3}{5}R^2 \qquad (3)$$

Проведенный расчет показал, что средний размер частиц Ag в композите на основе МЦ составляет $R = 30 \pm 5$ нм. Значение размера рассеивающих центров хорошо согласуется с данными, полученными на основе большеугловых рентгеновских измерений.

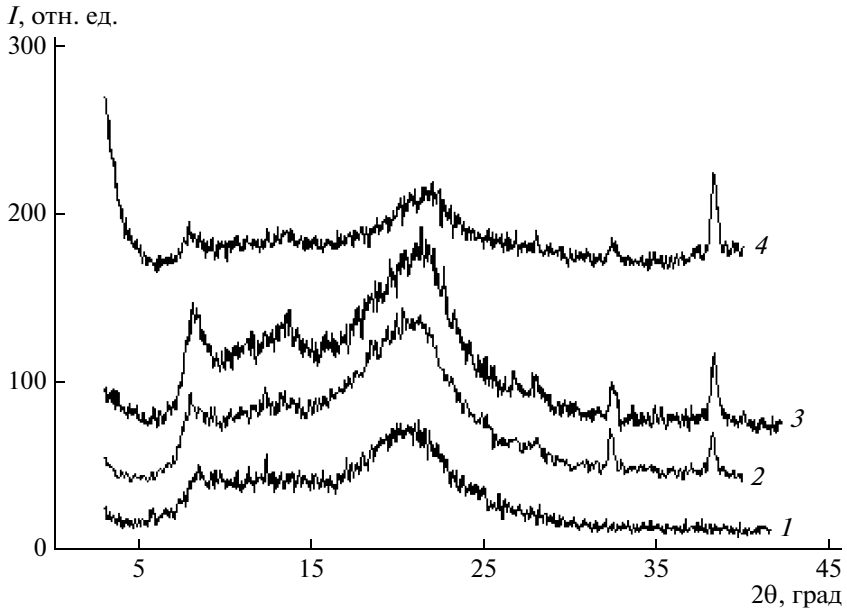


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы пленочных композитов, содержащих 1 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*) и 50% повиаргола (*4*).

Значения модуля упругости E, предела пластичности $\sigma_п$, разрывного напряжения $\sigma_р$, а также деформации при разрушении $\varepsilon_р$ для пленочных композитов на основе МЦ и ММТ представлены в табл. 1. Введение в полимерную матрицу наночастиц ММТ в концентрации до 7 мас. % повышает величины E и $\sigma_п$ при незначительном снижении $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$. Сохранение деформационных свойств пленочного материала при одновременном существенном росте модуля упругости свидетельствует о достаточно равномерном диспергировании наночастиц в объеме полимерной матрицы. Данные РСА подтверждаются результатами механических испытаний пленочных образцов МЦ–ММТ.

Таблица 1. Свойства композитных пленок МЦ–ММТ

[ММТ], мас. %	E, ГПа	$\sigma_п$, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$T_с$, °C	T_1, °C
0	4.05 ± 0.03	85 ± 3.0	172 ± 5.0	30 ± 3.0	203 ± 2.0	304 ± 3.0
1	4.37 ± 0.03	91 ± 4.0	175 ± 5.0	32 ± 3.0	196 ± 2.0	303 ± 2.0
3	4.82 ± 0.03	96 ± 3.0	153 ± 4.0	27 ± 2.0	193 ± 3.0	306 ± 2.0
5	4.93 ± 0.04	99 ± 3.0	144 ± 3.0	19 ± 2.0	197 ± 2.0	312 ± 3.0
7	4.38 ± 0.03	108 ± 4.0	155 ± 3.0	21 ± 3.0	198 ± 3.0	317 ± 3.0
10	4.59 ± 0.04	94 ± 2.0	137 ± 4.0	22 ± 2.0	198 ± 3.0	319 ± 2.0

Таблица 2. Свойства композитных пленок МЦ–повиаргол

Содержание повиаргола, мас. %	E, ГПа	$\sigma_п$, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$T_с$, °C
0	4.11 ± 0.03	90 ± 4.0	175 ± 5.0	41 ± 3.0	203 ± 1.0
1	4.04 ± 0.03	88 ± 5.0	170 ± 4.0	42 ± 3.0	–
5	3.81 ± 0.03	83 ± 3.0	133 ± 3.0	38 ± 3.0	–
10	3.56 ± 0.04	79 ± 4.0	138 ± 5.0	34 ± 5.0	201 ± 2.0
20	3.42 ± 0.03	77 ± 5.0	112 ± 4.0	27 ± 3.0	196 ± 2.0
30	3.53 ± 0.04	80 ± 4.0	104 ± 4.0	29 ± 4.0	194 ± 3.0
50	3.05 ± 0.04	70 ± 5.0	71 ± 5.0	10 ± 2.0	184 ± 2.0

Как видно из табл. 1, практически неизменной остается температура стеклования композитов T_c, определенная по температуре максимума модуля потерь E''. Температура начала разложения T_1 композитных пленок на основе МЦ и ММТ возрастает при увеличении содержания наполнителя.

Рост механических характеристик и термостойкости композитов связан как с кристаллизацией полимерной матрицы, так и с армирующим эффектом наполнителя. Частицы ММТ, имеющие плоскую конфигурацию и большое осевое отношение (>100), являются усиливающим матрицу полимера компонентом и повышают механические показатели пленочного композита.

В работе [17] показано, что введение в матрицу МЦ до 20 мас. % повиаргола не приводит к существенному ухудшению прочностных характеристик пленок. В настоящей работе интервал исследованных концентраций наполнителя расширен до 50%. В табл. 2 приведены физико-механические характеристики полученных нанокомпозитов.

Видно, что пленки с содержанием повиаргола до 30 мас. % имеют высокое разрывное удлинение и удовлетворительные прочностные характеристики. При большем содержании повиаргола резко снижаются прочность и разрывное удлинение пленок.

Проведенные исследования показали, что композитные пленки на основе МЦ и повиаргола характеризуются удовлетворительными механическими свойствами. В отличие от повиаргола эти композиты обладают пленкообразующими свойствами, причем пленки достаточно эластичны, значения их разрывного напряжения сопоставимы с таковыми для пленок на основе МЦ и композитов, содержащих ММТ. При увеличении содержания повиаргола в матрице МЦ модуль упругости и прочность уменьшаются, что обусловлено наличием большого количества ПВП, имеющего аморфную структуру и существенно меньшую молекулярную массу, чем МЦ. Кроме того, сферические или близкие к ним по форме частицы серебра не могут являться армирующим компонентом.

Результаты ДМА пленочных образцов МЦ с добавкой повиаргола указывают на то, что максимум модуля потерь E'' с увеличением концентрации наполнителя в смеси смещается в сторону низких температур. Указанное смещение означает, что температура стеклования T_c пленочных образцов МЦ–повиаргол снижается, что обусловлено в первую очередь пластифицирующим влиянием низкомолекулярного ПВП. Важно отметить, что хотя смещение T_c происходит последовательно с ростом концентрации наполнителя, мы не наблюдаем при этом разделение “пиков стеклования”, характерное для термодинамически несовместимых полимеров. Результаты ДМА в данном случае свидетельствуют в пользу хорошей совместимости МЦ и ПВП без выпадения последнего в отдельную фазу.

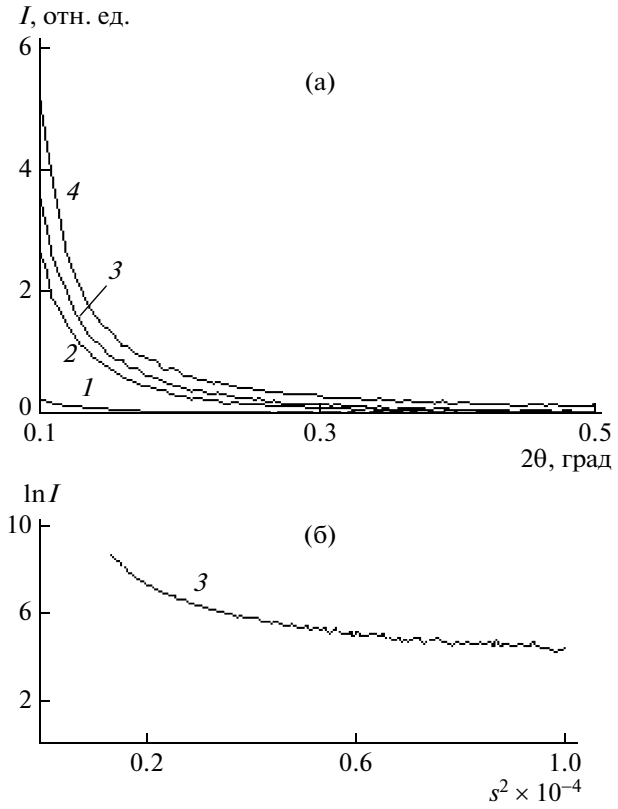


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния в координатах I–θ (а) и координатах Гинье (б) для МЦ (*1*) и композитов, содержащих 10 (*2*), 20 (*3*) и 50% повиаргола (*4*).

Авторы выражают благодарность Ю.Г. Сантурян (ИВС РАН) за предоставленные образцы повиаргола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu Y., Liu Zh., Yu Ju., Hu Z.* // J. Macromolec. Sci., Phys. 2008. V. 47. P. 392.
2. *Ray S., Bousmina M.* // Progr. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 962.
3. *Tang Ch., Chen N., Zhang Q., Wang K., Fu Q., Zhang X.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 124.
4. *Tang Ch., Xiang L., Su Ju., Wang K., Yang Ch., Zhang Q., Fu Q.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 3876.
5. *Kampeerapappun P., Ahtong D., Pentrakoon D., Srikulkit K.* // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. P. 155.
6. *Wang R.H., Hu Zh.G., Liu Yu., Lu H., Fei B., Szeto Ya.Sh., Chan W.L., Tao X.M., Xin J.H.* // Biomacromolecules. 2006. № 7. P. 2719.

7. *Копейкин В.В., Панарин Е.Ф., Сантурян Ю.Г., Афиногенов Г.Е., Пашникова З.А., Прохода Е.Ф., Будникова Т.И.* Пат. 2088234. Россия // Б.И. 1997. № 24. С. 233.
8. *Копейкин В.В., Панарин Е.Ф.* // Докл. РАН. 2001. Т. 243. № 2. С. 497.
9. *Панарин Е.Ф.* // Биологически активные наносистемы. Инновации. 2008. № 6. С. 50.
10. *Петропавловский Г.А.* Гидрофильные частично-замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем частичного сшивания. М.: Наука, 1988.
11. *Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 1574.
12. *Ray S., Okamoto M.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
13. *Smirnova V.E., Gofman I.V., Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Shumakov A.N., Didenko A.L., Svetlichnyi V.M., Wachtel E., Shechter R., Harel H., Marom G.* // Polym. Eng. Sci. 2009. V. 49. P. 217.
14. *Сидельковская Ф.П.* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1969.
15. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1952.
16. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
17. *Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Гофман И.В., Абалов И.В., Калюжная Л.М., Бочек А.М., Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 1. С. 105.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 263–274

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 541.64:547.538.141

МОНОДИСПЕРСНЫЕ МИКРОСФЕРЫ ПОЛИСТИРОЛА КАК ПОРОГЕНЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТОВ[1]

© 2011 г. Е. Г. Влах, Ю. Н. Сергеева, Т. Г. Евсеева, Н. Н. Сапрыкина, А. Ю. Меньшикова, Т. Б. Тенникова

Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.
Принята в печать 05.08.2010 г.

На примере синтеза двух видов твердых макропористых полимерных материалов, отличающихся гидрофобно-гидрофильными свойствами, исследована возможность формирования поровой структуры с использованием в качестве темплатов монодисперсных полимерных частиц. Материалы получали методом фотоинициируемой свободнорадикальной сополимеризации мономеров в присутствии порообразующих агентов, функцию которых выполняли микросферы полистирола строго сферической формы, различного диаметра, с разной природой поверхности. Образцы сополимеров анализировали методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, ртутной порометрии и порометрии, основанной на внутрипоровой адсорбции и десорбции газов (БЭТ-анализ), а также с использованием методов ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

С момента появления в конце прошлого столетия [1] макропористые полимерные материалы, синтезируемые в блоке и представляющие собой монолитную матрицу, остаются объектом пристального исследования с точки зрения их применения в технологиях, основанных на межфазовом массообмене (хроматография, твердофазный биоанализ и т.д.) [2–6]. Предложенные сорбенты демонстрируют высокую эффективность, связанную с улучшенным механизмом массопереноса, обусловленным преобладанием конвекции над диффузией. Более того, в отличие от набухающих сетчатых полимеров, где пористость достигается при помещении их в “хороший” растворитель, обсуждаемый тип материалов характеризуется постоянной поровой структурой, формируемой в процессе синтеза и сохраняющейся в сухом состоянии. К несомненным преимуществам макропористых материалов монолитного типа следует отнести и высокую химическую и механическую устойчивость, простоту синтеза, а также широкий ряд возможных для варьирования физико-химических свойств.

Несмотря на то, что к настоящему моменту уже известно значительное количество работ по получению макропористых материалов, отличающихся химической природой полимерной матрицы, природой поверхности и поровыми характеристиками, огромный интерес к обсуждаемым объектам продолжает сохраняться, что обусловлено прежде всего расширением областей их применения. Полимерные монолиты, как правило, получают методом свободнорадикальной сополимеризации моно- (функциональный мономер) и дивинилового (сшивающий агент) мономеров в присутствии термодинамически “плохих” растворителей (порогенов) [7]. В этом случае процесс порообразования может быть описан следующим образом. После распада инициатора на первых стадиях полимеризации образуются гелеподобные олигомерные частицы (ядра), которые начинают осаждаться из органической фазы вследствие низкой растворимости в порогенах. В таких условиях мономерная часть органической фазы является лучшим по сравнению с фазой порогенов растворителем для зарождающихся полимерных цепей, что способствует проникновению мономеров в осаждающиеся нерастворимые ядра и продолжению их участия в процессе полимеризации, протекающей внутри ядер, которые постепенно достигают размеров микроглобул. Растущие полимерные глобулы объединяются далее в кластеры, удерживаемые полимерными цепями, пронизывающими соседние частицы. На заключительном этапе полимеризации размер кластеров становится достаточным для осуществления их взаимного контакта, что приводит к формированию сплошного мас-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-08-00876-а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 27).

E-mail: tennikova@mail.ru (Тенникова Татьяна Борисовна).

сива внутри полимеризующейся системы. Образующаяся матрица постепенно укрепляется за счет межглобулярных сшивок и продолжающейся полимеризации. При этом достигается формирование конечного пористого полимерного материала. На данном этапе порогенные растворители представляют собой отдельную органическую фазу, заполняющую пустоты пористой полимерной массы. Доля пустот, или макропор, в конечном полимере соответствует объемной доле порогенных растворителей в исходной полимеризационной смеси [7].

Одним из основных направлений исследования является изучение возможности управления поровой структурой и свойствами материала в целом. В частности, интерес вызывает использование в качестве порообразующих агентов специальных шаблонов, или *темплатов*, а именно, частиц, не растворимых в полимеризационной смеси. В этом случае полимерный материал формируется вокруг введенных частиц. Последующее удаление инертных темплатов из структуры образовавшегося полимерного материала приводит к появлению на их месте пустот, т.е. макропор. В литературе было найдено несколько работ, посвященных использованию неорганических темплатов для синтеза макропористых полимерных монолитов [8–10], и только одна, описывающая применение в качестве порообразователя частиц органических гелей [11]. Впервые Chirica с соавторами [8] предложили использовать частицы на основе кремнезема размером 3–10 мкм для синтеза макропористых сополимеров на основе бутилметакрилата, стирола и дивинилбензола. После завершения полимеризации использованные частицы удаляли, промывая полученный материал концентрированным раствором гидроксида натрия. При этом авторы, с одной стороны, отмечали рост гидравлической проницаемости полученных материалов, а с другой, значительное уменьшение удельной площади поверхности. С целью увеличения площади поверхности Jandera с соавторами [9] предложили одновременно с неорганическими частицами использовать традиционные низкомолекулярные порогены. В данном случае образование макропор обусловлено наличием в системе крупных частиц, в то время как присутствие органического растворителя обеспечивает традиционное формирование микро-, мезо- и макропор в процессе разделения фаз. Таким образом, в синтезе макропористого материала монолитного типа на основе сополимера бутилметакрилата и этилендиметакрилата кроме частиц кремнезема в качестве низкомолекулярных сопорогенов применяли 1-пропанол и 1,4-бутандиол.

Другой интересный пример использования неорганических шаблонов для формирования макропор был предложен Du с соавторами [10]. Темплатами служили гранулы сульфата натрия и ряд органических растворителей в качестве сопорогенов. Монолитные материалы имели макропоры размером до 6 мкм и обеспечивали значительно лучшую проницаемость по сравнению с сорбентами, полученными с использованием только порогенных растворителей. В то же время благодаря включению в реакционную смесь органических растворителей не происходило существенного понижения емкости последующей иммобилизации адсорбционно-активных лигандов.

Цель настоящей работы – исследование возможности синтеза макропористых материалов монолитного типа на основе сополимеров глицидилметакрилата с 2-гидроксипропилен-1,3-диметакрилатом и бутилметакрилата с этилендиметакрилатом с использованием в качестве темплатов монодисперсных микросфер полистирола. Полученные материалы были охарактеризованы методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, ртутной порометрии и порометрии, основанной на внутрипоровой адсорбции и десорбции газов, а также методами ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и приборы

Глицидилметакрилат (**ГМА**), 2-гидроксипропилен-1,3-диметакрилат (**ГПДМА**), бутилметакрилат (**БМА**), этилендиметакрилат (**ЭДМА**), стирол, 2-гидрокси-2-метилпропиофенон, 2-метокси-2-фенилацетофенон, додеканол, циклогексанол, 1-пропанол, 1,4-бутандиол продукты фирмы "Sigma-Aldrich GmbH" (Германия). Толуол, хлористый метилен, метанол, этанол и другие органические растворители были приобретены в Обществе с ограниченной ответственностью "Вектон" (Россия). Азоинициаторы, 4,4'-азо-*бис*-(4-цианизовалериановая кислота) (**ЦВК**) и 2,2'-азо-*бис*-[2-(имидазидинил-2)пропан]дигидрохлорид производства фирмы "Waco Pure Chemical Industries Ltd" (Япония). Поливинилпирролидон (**ПВП**) с $M = 3.5 \times 10^4$ получен от Общества с ограниченной ответственностью "Фармакон" (Россия).

Центрифугу СМ-50 (Латвия) использовали для осаждения микрсфер. Для проведения радикальной полимеризации источником излучения служила ртутная лампа "Philips" с широким спектром излучения, постоянной интенсивностью и мощностью 125 Вт (Нидерланды). Морфологию поверхности полученных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-35 CF JEOL (Япония) и атомно-силового микроскопа "VEECO diNanoScope V" (США). Поровые характеристики определяли с использованием ртутного порозиметра "Pascal

Таблица 1. Характеристики микросфер ПС, использованных в качестве полимерных темплатов в синтезе макропористых материалов монолитного типа

Частицы	Характеристика поверхности	Концентрация поверхностных групп, ммоль/м^2	Размер частиц, мкм	Монодисперсность, %
Л1	ПВП, группы –COOH	2.0	1.3	95
Л2	ПВП, группы –COOH	2.3	2.6	95
Л3	ПВП, группы –COOH	4.0	4.2	93
Л4	ПВП, группы –NH_2	0.7	1.5	95
Л5	Группы –COOH	1.7	1.0	95

440 Thermoquest Instrument" (Италия). Анализ образцов методами ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии осуществляли, используя приборы "Brucker Fourier Transform Infrared spectrophotometer" (Германия) и "Brucker Avance-500" (Германия) соответственно.

Методы

Монодисперсные микросферы. Монодисперсные микросферы ПС, различающиеся размером и природой поверхности (табл. 1), были получены с помощью разработанных ранее методик. Частицы Л1–Л3, несущие на своей поверхности поливинилпирролидон и карбоксильные группы, синтезировали методом дисперсионной полимеризации, как описано в работах [12, 13]. Для полимеризации стирола использовали инициатор ЦВК (0.2 мас. %) и полярную реакционную среду, а именно, этанол–вода для синтеза частиц Л1, этанол – для частиц Л2 и этанол–толуол – для частиц Л3. Температура реакции составляла 78°C. Микросферы Л4, несущие на своей поверхности ПВП и аминогруппы, получали сополимеризацией стирола с N-винилформамидом при 70°C с 2-азо-*бис*-[2-(имидазидинил-2)пропан]дигидрохлоридом в качестве инициатора (0.3 мас. %) [14]. Частицы Л5 синтезировали методом безэмульгаторной полимеризации стирола в воде при pH 11.7 и температуре 90°C с использованием инициатора ЦВК. Подробности синтеза данных частиц описаны ранее в работах [15–17]. Промывание всех видов частиц проводили как минимум трехкратными последовательными циклами центрифугирование–декантация–ресуспендирование. На заключительной стадии микросферы подвергали обработке ультразвуком и хранили в форме 10–12%-ной суспензии в воде при 4°C.

Плотность поверхностного заряда частиц устанавливали стандартным потенциометрическим кислотно-основным титрованием [18]. Средний размер микросфер определяли методом растровой электронной микроскопии. Для расчета дисперсности размеров проводили статистический анализ микрофотографий, отражающих более 400 частиц каждого вида. Характеристики микросфер представлены в табл. 1.

Макропористые монолитные материалы на основе сополимеров ГМА–ГПДМА и БМА–ЭДМА. Перед применением латексов в качестве шаблонов для синтеза макропористых материалов все частицы ресуспендировали из водной среды в этанол. Для этого частицы осаждали центрифугированием при 3000 об/мин, удаляли водную фазу, а осадок ресуспендировали в эквивалентном количестве этанола. Для полного замещения дисперсионной среды процедуру повторяли трижды. Последующее переведение частиц в соответствующий сопорогенный растворитель осуществляли по аналогичной схеме.

Макропористые полимерные монолиты синтезировали методом фотоинициируемой свободнорадикальной полимеризации в блоке. Смесь мономеров содержала 60 об. % функционального мономера (ГМА или БМА) и 40 об. % сшивающего мономера (ГПДМА или ЭДМА соответственно). Для приготовления полимеризационной смеси мономеры смешивали с порогенами в объемном соотношении 40 : 60. Концентрация инициатора составляла 1 мас. %. Полимеризационную смесь, содержащую мономеры, порогены и инициатор, освобождали от кислорода пропусканием тока азота и помещали в цилиндрический пластиковый контейнер размером 20 × 5 мм. Контейнер накрывали кварцевым колпаком и помещали под источник УФ-облучения на 30 мин. После завершения полимеризации полученные твердые образцы промывали последовательно толуолом и хлористым метиленом с целью растворения ПС-микросфер и удаления линейных цепей ПС из порового пространства полученной полимерной матрицы. На заключительном этапе образцы промывали этанолом и высушивали при 40°C в вакууме до постоянной массы.

Для синтеза материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА в качестве инициатора брали 2-гидрокси-2-метилпропиофенон. Состав порообразующих систем, взятых для синтеза и содержащих микросферы Л1–Л5 в комбинации с жид-

Таблица 2. Синтез макропористых материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА с использованием в качестве темплатов микросфер ПС

Образец	Система порогенов*	Средний размер пор, нм	Удельная площадь поверхности, ($м^2$/г) по данным	
			ИРП	БЭТ
М1	БД + ДЛ	600	5	5
М2	1% Л1 в БД + ДЛ	590	11	–
М3	5% Л1 в БД + ДЛ	590	11	–
М4	12% Л1 в БД + ДЛ	650	10	10
М5	1% Л2 в БД + ДЛ	510	11	9
М6	5% Л2 в БД + ДЛ	560	11	10
М7	12% Л2 в БД + ДЛ	640	9	9
М8	1% Л3 в БД + ДЛ	500	9	8
М9	5% Л3 в БД + ДЛ	550	9	9
М10	12% Л3 в БД + ДЛ	640	11	15
М11	1% Л4 в БД + ДЛ	530	12	–
М12	5% Л4 в БД + ДЛ	560	11	12
М13	8% Л4 в БД + ДЛ	610	11	8
М14	0.7% Л5 в EtOH + ДЛ	1840	11	14
М15	0.5% Л5 в MeOH + ДЛ	1660	10	12
М16	0.4% Л5 в БД + ДЛ	1790	4	–
М17	0.3% Л5 в *н*-PrOH + ДЛ	1250	4	–

Примечание. Соотношения порогены : мономеры и ГМА : ГПДМА равны 6 : 4; концентрация инициатора 1 мас. %; время полимеризации 30 мин; соотношение спиртов в смесях, использованных при получении образцов М1–М13, составляло 4 : 1, а для образцов М14–М17 – 1 : 1; характеристики частиц представлены в табл. 1.
* БД – 1,4-бутандиол, ДЛ – додеканол; образцы М2–М13 – микросферы Л1–Л4 в смеси БД + ДЛ.

кими растворителями, представлен в табл. 2. Выход сополимера 91 ± 3%.

Материалы на основе сополимера БМА–ЭДМА получали с использованием порообразующих суспензий, содержащих частицы Л2 в комбинации с органическим растворителем (табл. 3). Инициатором для синтеза данного сополимера служил 2-метокси-2-фенилацетофенон. Выход сополимера 85 ± 2%.

Таблица 3. Синтез макропористых материалов на основе сополимера БМА–ЭДМА с использованием в качестве темплатов микросфер ПС

Образец	Система порогенов	Средний размер пор, нм	Удельная площадь поверхности (ИРП), $м^2$/г
М18	*н*-PrOH : ДЛ	42	39
М19	1% Л2 в *н*-PrOH + ДЛ	784	21
М20	3% Л2 в *н*-PrOH + ДЛ	1040	16
М21	5% Л2 в *н*-PrOH + ДЛ	1100	15

Примечание. Соотношения порогены : мономеры и БМА : : ЭДМА равны 6 : 4; концентрация инициатора 1 мас. %; время полимеризации 30 мин; темплаты – частицы Л2 (d = = 2.6 мкм); соотношение спиртов в смесях, использованных для получения образцов М18–М21, составляло 1 : 1.

Полученные сополимеры ГМА–ГПДМА и БМА–ЭДМА были исследованы методом твердотельной ЯМР ^{13}C-спектроскопии. В спектре сополимера ГМА–ГПДМА (табл. 2, образец 3) были обнаружены следующие сигналы (рис. 1а): 18 и 23 м.д. – сигналы атомов углерода метильных групп; 45 м.д. – сигнал атомов углерода метиленовых групп; 49 м.д. – сигнал атомов углерода эпоксидной группы; 55.62 м.д. – сигнал атомов углерода метиленовой группы, находящейся по соседству с эпоксидной группой; 67.5 м.д. – сигнал атомов углерода, связанных с гидроксильной группой, а также соседних метиленовых групп звеньев сшивающего агента; 97 м.д. – сигнал четвертичных атомов углерода; 177 м.д. – сигнал атомов углерода сложноэфирных групп.

Для сополимера БМА–ЭДМА (табл. 3, образец 22) в спектре ЯМР ^{13}C были обнаружены следующие сигналы (рис. 1б): 14 м.д. – а-CH_3; 20 м.д. – б-CH_3; 30 м.д. – 3-CH_2 и 4-CH_2; 4.5. мд – 1-CH_2;

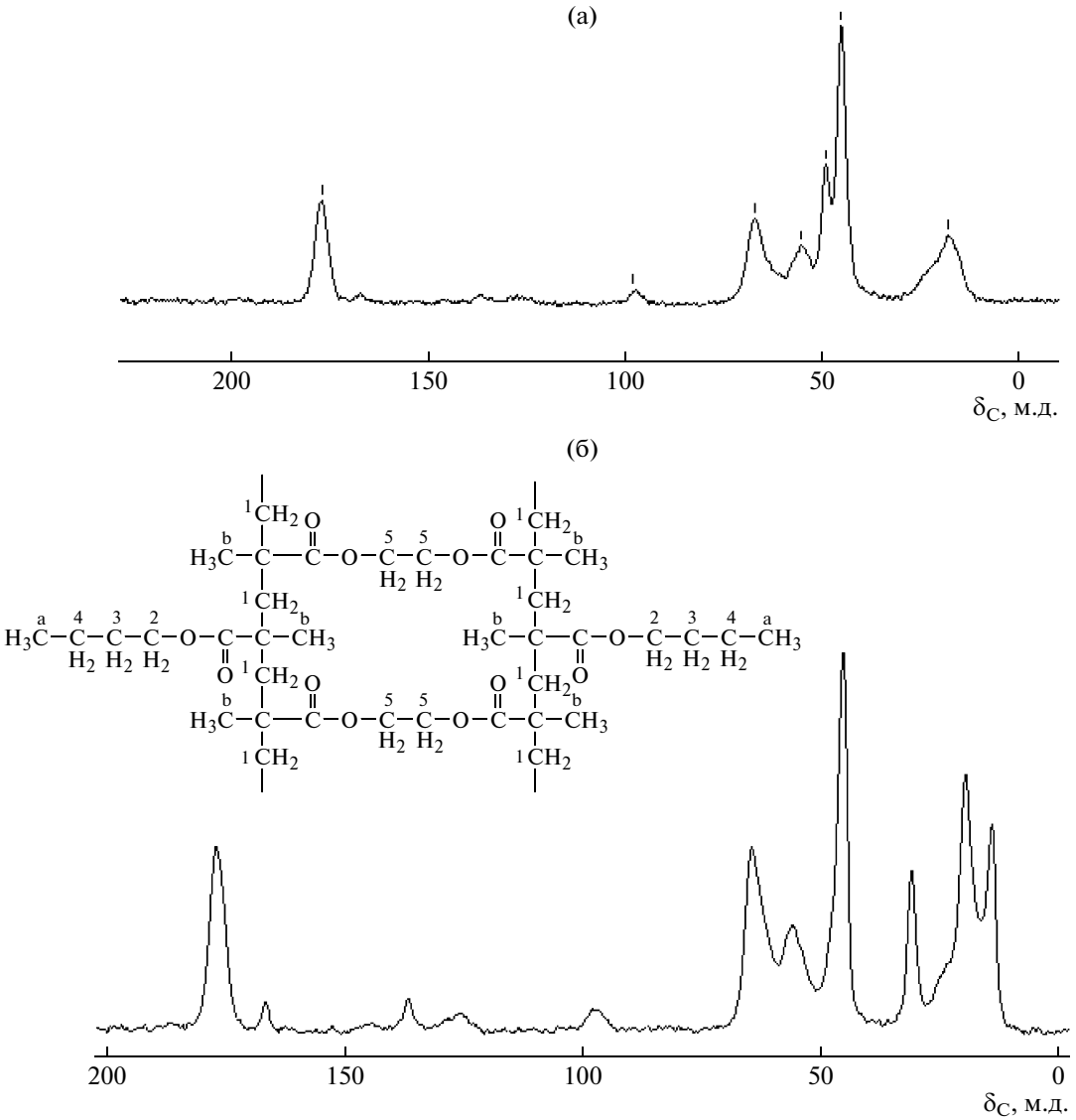


Рис. 1. Твердотельные спектры ЯМР ^{13}C сополимеров ГМА–ГПДМА, образец М3 (а), и БМА–ЭДМА, образец М21 (б). Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2 и 3.

56.2 м.д. – 2-CH_2; 64.6 м.д. – 5-CH_2; 97 м.д. – сигнал четвертичных атомов углерода; 177 м.д. – сигнал атомов углеродов сложноэфирных групп. Приведенные данные свидетельствуют об образовании полимерного продукта, что выражается в уширении сигналов и появлении сигналов четвертичных атомов углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза макропористых полимерных монолитов в качестве темплатов использовали сферические микросферы ПС с различной природой поверхности и диаметром 1–4 мкм (табл. 1). Применение полимерных микросфер без низкомолекулярного порогенного растворителя невозможно по причине растворимости ПС в метакрилатных мономерах. Таким образом, чтобы ввести микросферы в полимеризационную смесь, они должны быть переведены в растворитель, в котором сохраняется их индивидуальная структура. Кроме того, при введении микросфер в полимеризационную смесь не должно происходить их агрегации и тем более полной коагуляции.

Синтез и исследование макропористых материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА. Для синтеза сорбентов на основе сополимера ГМА–ГПДМА брали частицы Л1–Л5. Стабильные в полярных спиртах (метанол, этанол, 1,4-бутандиол и 1-пропанол) микросферы Л1–Л4 теряют агрегативную устойчивость в гидрофобных додеканоле и циклогексаноле, наиболее часто применяемых

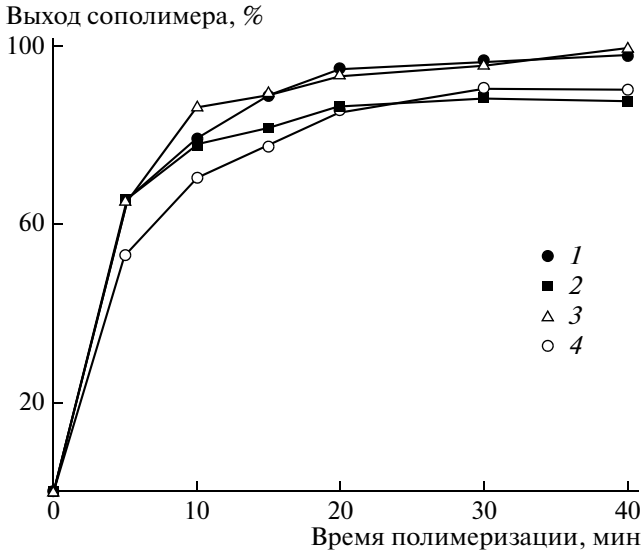


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера ГМА–ГПДМА от времени полимеризации: *1* – М6, *2* – М9, *3* – М7, *4* – М10. Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2.

в качестве "плохих" растворителей (порогенов) в синтезе гидрофильных и умеренно гидрофобных макропористых монолитов [19, 20]. Для синтеза материалов на основе сополимеров ГМА–ГПДМА с использованием частиц Л1–Л4 был проведен поиск наиболее пригодной системы растворителей. Система, состоящая из 1,4-бутандиола и додеканола в соотношении 4 : 1, оказалась агрегативно устойчивой при содержании микросфер Л1–Л3 вплоть до 12 мас. % и частиц Л4 – до 8 мас. %.

С целью оптимизации условий полимеризации исследована зависимость выхода сополимера от времени облучения. Установлено, что в отличие от синтеза с использованием низкомолекулярных порогенов (плохих растворителей), где оптимальное время реакции составляет 20 мин [6, 21], введение в полимеризационную систему микросфер ПС сопровождается увеличением оптимального времени полимеризации до 30 мин (рис. 2). Важно отметить, что взятые в качестве порообразующих систем суспензии с различным содержанием микросфер Л1–Л4 в смеси 1,4-бутандиола с додеканолом оказались устойчивыми как минимум в течение 40 мин, что превышало время, требуемое для проведения полимеризации. Кроме того, выбранная в качестве дисперсионной среды система растворителей обеспечивала формирование полимерного материала без видимых визуальных дефектов, наблюдаемых, например, при использовании комбинации метанола или этанола с додеканолом или чистого 1,4-бутандиола.

При применении микросфер Л5 их максимальная концентрация в полимеризационной смеси составила лишь 0.7% в системе этанол–додеканол (соотношение 1 : 1), а при использовании системы метанол–додеканол (то же соотношение) – 0.5%. Несмотря на стабильность микросфер в данных дисперсионных средах, при введении их в полимеризационную смесь в концентрации более 0.7% в течение первых пяти минут облучения наблюдалась агрегация частиц. Это обстоятельство явилось фактором, ограничивающим возможность использования частиц Л5 в большей концентрации. Таким образом, можно утверждать, что количество полимерных микросфер, которые можно применять в качестве порогенных темплатов при получении макропористых материалов, существенно зависит от их поверхностных свойств и не зависит от размера.

Исследование синтезированных материалов методом растровой электронной микроскопии показало присутствие "слепка" микросфер в некоторых образцах. В частности, микросферические образования, закрепленные на поверхности сорбентов ГМА–ГПДМА, были обнаружены для материалов, полученных с использованием суспензий микросфер с диаметром 1.3 и 2.6 мкм (образцы Л1 и Л2 соответственно) в концентрации более 8 мас. %. Вероятно, при более низких концентрациях частиц процесс их внедрения в структуру синтезируемого материала также может иметь место, однако детектирование этого феномена затруднено. В качестве иллюстрации на рис. 3а и 3б представлены микрофотографии поверхности образца монолита М7, полученного при использовании суспензии частиц Л2 в максимально возможной концентрации (12 мас. %). Согласно результатам анализа микрофотографий, приблизительный размер обнаруживаемых в структуре полимерного материала сферических образований соответствует 3–5 мкм. С помощью микроскопического анализа среза этого же образца были обнаружены пустоты внутри таких "частиц" (рис. 3в). Наблюдаемый результат может быть следствием нескольких причин. В отличие от традиционного метода синтеза, где полимеризация начинается в гомогенном растворе, в обсуждаемом случае исходная полимеризационная смесь уже гетерогенна. Таким образом, можно предположить, что на ранних стадиях процесса полимеризация предпочтительнее идет вблизи поверхности микросфер, которые образуют границу раздела фаз и играют роль зародышей полимеризации. Позже полимеризация начинает активно протекать уже во всем объеме реакционной среды. Как результат, можно заметить разницу в размере микроглобул сополимера ГМА–ГПДМА, которые сформированы на поверхности темплатов и в объеме сополимера. Ранее нами был исследован фотоинициируемый синтез аналогичных полимерных материалов с использованием в качестве порообразующих

агентов растворов ПС [21]. Отсутствие ПС в конечном полимерном продукте было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Следовательно, прикрепление микросфер к поверхности формирующегося полимерного материала не может быть отнесено к полистирольной природе частиц. Наиболее вероятно, что подобное графтирование происходит за счет присутствия на поверхности микросфер цепей стабилизирующего ПВП, который атакуется радикалами инициатора с образованием макрорадикалов, также участвующих в полимеризации. В итоге вокруг микросферы образуется пористая микроглобулярная "шуба" из сополимера ГМА–ГПДМА. По окончании полимеризации цепи линейного полистирола, находящегося внутри частицы, удаляются через поры и/или дефекты оболочки при промывании хорошим для ПС растворителем (толуол). Согласно результатам атомно-силовой микроскопии (рис. 3г и 3д), поверхность обсуждаемых материалов имеет заметные выпуклости, которые, очевидно, относятся к оболочкам использованных микросфер и по существу представляют собой замкнутые макропоры.

Кроме того, стоит отметить возрастание хрупкости полученных материалов с увеличением концентрации микросфер в используемой для синтеза порообразующей суспензии. Такое изменение свойств является следствием различной механической прочности формируемых материалов, что в свою очередь также вызвано увеличением доли больших полых структур.

В отличие от предыдущей ситуации, где при использовании частиц Л1 и Л2 имело место образование замкнутых макропор, применение частиц Л3 в качестве темплатов приводит к формированию иной структуры. Согласно результатам растровой электронной и атомно-силовой микроскопии материалы, полученные в присутствии микросфер Л3 (концентрация ≥5%), характеризовались наличием полусферических "чашек" – отпечатков сферических частиц (рис. 4). По данным микроскопии, диаметр этих "чашек" составлял 2–4 мкм, а глубина достигала 1–2 мкм.

Если темплатами служили частицы Л4, эффект образования замкнутых макропор также не был обнаружен использованными методами микроскопии. Вероятно, это обусловлено тем, что максимальная концентрация указанных частиц в суспензии не превышала 8 мас. % (рис. 5а).

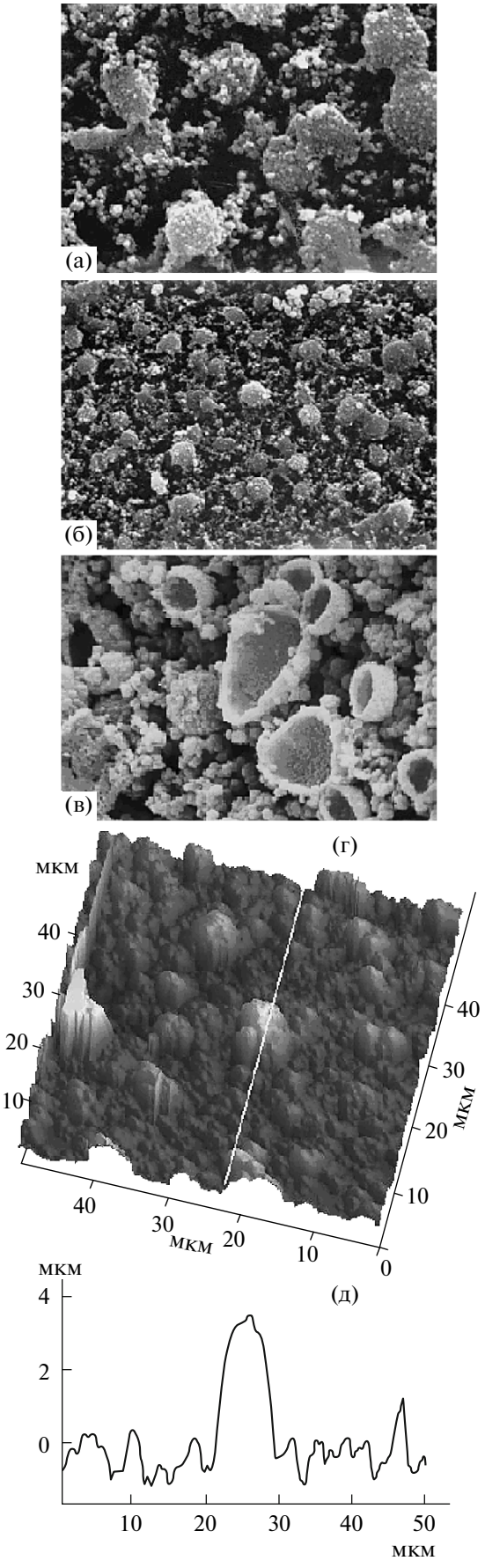


Рис. 3. Анализ морфологии поверхности материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА (табл. 2, образец М7): а, б – растровая электронная микроскопия – поверхность (×6000 и 2000 соответственно); в – растровая электронная микроскопия – срез (×6000); г, д – атомно-силовая микроскопия – 3D изображение (полуконтактный метод) и профиль.

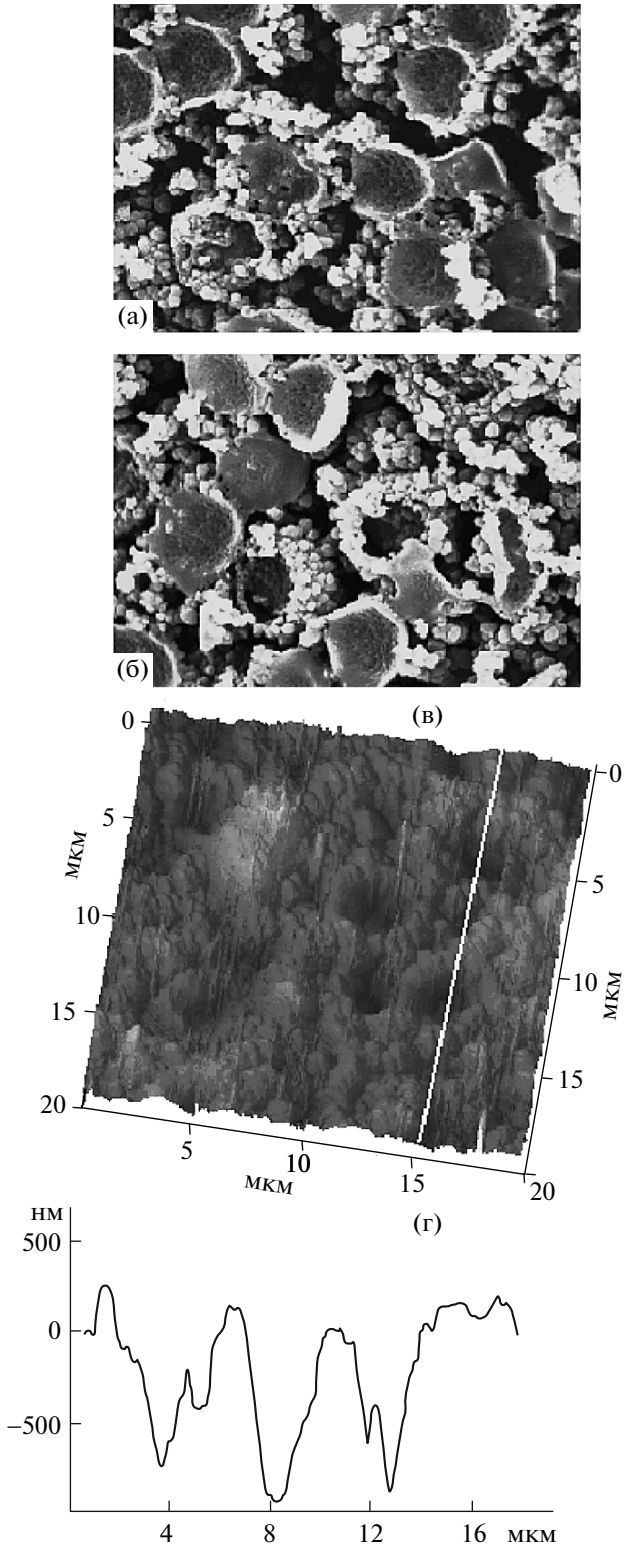


Рис. 4. Анализ морфологии поверхности материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА (табл. 2, образец М10): а, б – растровая электронная микроскопия – поверхность и срез материала соответственно (×6000); в, г – атомно-силовая микроскопия – 3D изображение (полуконтактный метод) и профиль.

Исследование образцов материалов, полученных в присутствии суспензий частиц Л1, Л2 и Л3 с концентрацией 12 мас. % (образцы М4, М7, М10) и суспензии частиц Л4 с концентрацией 8 мас. %, методом ИК-спектроскопии подтвердило наличие следов ПС в трех из четырех продуктов (рис. 6). В спектре образцов М4, М7 и М13 были обнаружены характеристические полосы при 700 и 3060 $см^{-1}$, соответствующие плоским деформационным колебаниям атомов водорода бензольного кольца и валентным колебаниям связи $C_{аром}$–H. Обнаружить ПВП было невозможно вследствие его низкой исходной концентрации на поверхности частиц.

Поровые характеристики полученных материалов были исследованы методами интрузионной ртутной порометрии (**ИРП**), а также методом БЭТ (табл. 2). Согласно результатам анализа, средний размер пор для образцов М2–М14 составлял 510–650 нм. Более того, средний размер пор материала, синтезированного в отсутствие частиц (М1), был равен 600 нм. Этот результат обусловлен прежде всего особенностями определения размеров пор использованными методами. В частности, метод ИРП основан на закачивании ртути в поры сорбента под давлением, и размер пор рассчитывается на основании величины приложенного давления. Таким образом, в нашем случае замкнутые поры, по-видимому, оказываются недоступными для измерения, а доступ к кратерообразным порам имеет некоторое устье, сформированное низкомолекулярным растворителем, что приводит к росту давления ртути, и, следовательно, занижает размер пор. В то же время введение микросфер в полимеризационную смесь способствовало увеличению удельной площади поверхности полученных материалов в 2–3 раза по сравнению с образцом, синтезированным только с использованием низкомолекулярных порогенов. Полученный результат, безусловно, обусловлен вкладом микроглобулярной поверхности участвующих в полимеризации темплатов.

Макропористые материалы со средним размером пор 1190–1840 нм были получены при использовании суспензий частиц Л5 в различных спиртах (табл. 2, образцы М14–М17). Ранее было показано, что применение додеканола как самостоятельного порогена для синтеза монолитов на основе сополимера ГМА–ГПДМА приводило к формированию материала со средним размером пор около 800 нм [19]. Принимая во внимание этот факт, а также совместимость метанола, этанола, 1-пропанола и 1,4-бутандиола (термодинамически “хорошие” растворители) с образующимся сополимером ГМА–ГПДМА, можно утверждать, что в случае образцов М14–М17 формирование макропор со средним размером 1250–1840 нм обусловлено присутствием в полимеризационной смеси полимерных микро-

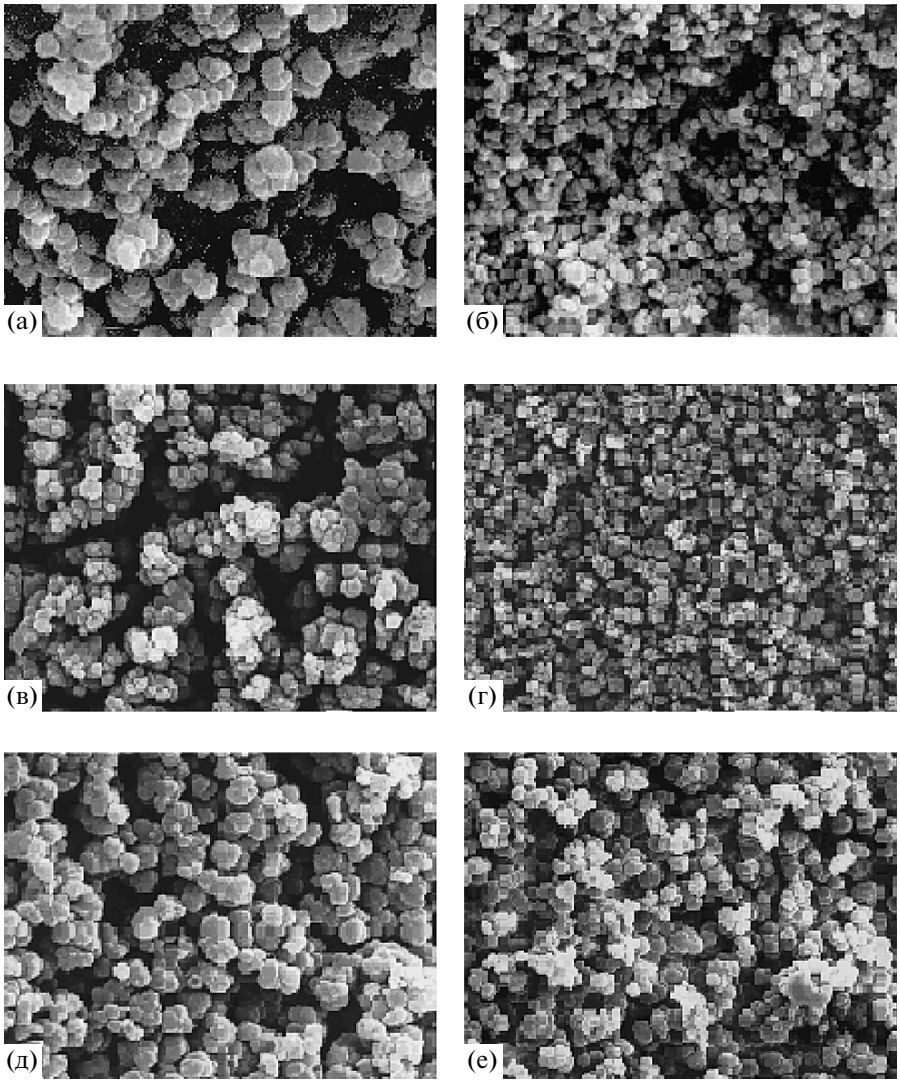


Рис. 5. Анализ морфологии поверхности материалов на основе сополимеров ГМА–ГПДМА и БМА–ЭДМА методом растровой электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности при различном увеличении (6000 и 2000 соответственно): а, б – образец М13; в, г – образец М16; д, е – образец М21. Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2 и 3.

сфер. Все образцы, синтезированные с использованием микросфер Л5, имели близкую морфологию. В качестве примера на рис. 5б представлена микрофотография монолита М16. Типичные порограммы, демонстрирующие распределение пор по размерам, в материалах, полученных в присутствии микросфер полистирола, покрытых ПВП (Л2), и непокрытых стабилизирующим полимером (Л5), представлены на рис. 7а и 7б.

Синтез и исследование макропористых материалов на основе сополимера БМА–ЭДМА. В соответствии с упомянутыми ранее требованиями к системе сопорогенов с целью выбора наиболее пригодной для частиц дисперсионной среды был протестирован широкий ряд спиртов. В отличие от предыдущего случая получения материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА при синтезе более гидрофобного сополимера БМА–ЭДМА было установлено, что независимо от выбранной смеси спиртов частицы Л5 агрегировали сразу после добавления смеси мономеров и соответственно не могли быть использованы в качестве порообразующих темплатов. Поскольку поведение частиц в полимеризационной смеси, как было обнаружено ранее, зависит не от размера микросфер, а от свойств их поверхности, для синтеза материалов на основе сополимера БМА–ЭДМА был выбран образец Л2. Смесь, содержащая 1-пропанол и додеканол в соотношении 1 : 1, была выбрана в качестве дисперсионной среды для частиц, стабилизированных ПВП. Максимальное содержание микросфер Л2 в суспензии, которую удалось ввести в полимеризационную смесь в ка-

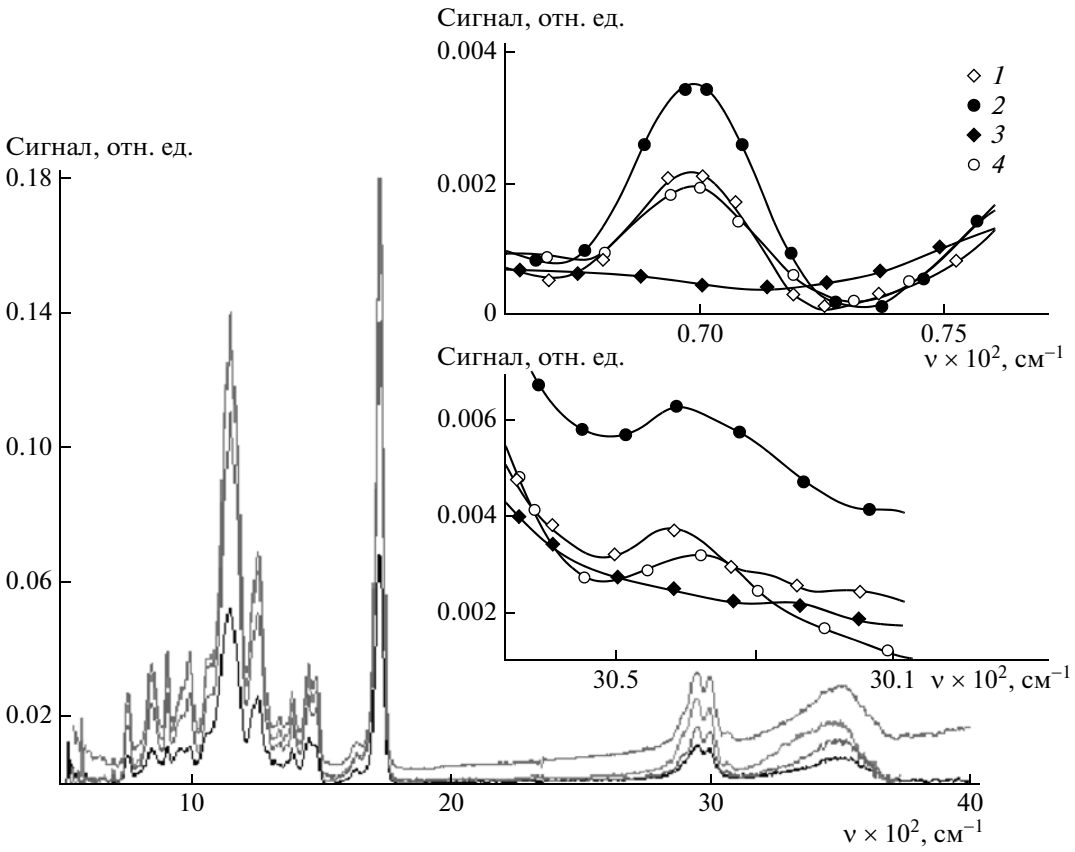


Рис. 6. ИК-спектры сополимера ГМА–ГПДМА. Образцы: *1* – М4, *2* – М7, *3* – М10, *4* – М13. Условия синтеза и характеристики образцов представлены в табл. 2 и 3.

честве порообразующей системы, составляло 5 мас. %.

По аналогии с получением макропористых материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА при синтезе сополимера БМА–ЭДМА в присутствии полимерных микросфер его максимальный выход достигался через 30 мин. Однако полимеризационная смесь, содержащая суспензию микросфер Л2 в выбранных спиртах, оказалась устойчивой только в течение 15 мин, после чего наблюдалось набухание частиц. Учитывая высокую скорость полимеризации (образование более 50% сополимера за 15 мин облучения), ожидалось, что этого времени будет достаточно для формирования макропористой структуры.

Поровые характеристики полученных образцов представлены в табл. 3. Видно, что при введении микросфер в полимеризационную смесь, а также при увеличении их содержания возрастает средний размер пор формирующихся матриц. Диаметр пор материала, полученного в отсутствие микросфер ПС (образец М18), равен ~40 нм. В то же время средний размер пор образцов М19–М21 составляет 780–1100 нм в зависимости от содержания частиц в полимеризационной смеси, но при этом не соответствует размеру использованных микросфер. Вероятно, такой результат может быть следствием разрыхления периферической зоны микросфер ПС в результате их набухания с проникновением мономеров внутрь поверхностного слоя. Поскольку в данной системе происходят два конкурирующих процесса (набухание частиц в мономерах и сополимеризация последних), первый не успевает пройти полностью, так как начинается образование сшитой трехмерной матрицы. Поэтому сетчатый полимерный материал захватывает только поверхностный слой микросфер-темплатов. В то же время ядро микросферы ПС остается компактным, продолжает выполнять функцию темплата и может быть удалено после синтеза при отмывании хорошим растворителем.

Важно отметить, что образующиеся макропористые материалы имеют распределение пор по размерам. Доля пор среднего размера (около 40 нм) материалов, полученных с использованием только низкомолекулярных порогенов, составляла 87%. Как уже отмечено, введение в полимеризационную смесь полимерных темплатов, суспендированных в тех же растворителях, сопровождалось существенным увеличением среднего размера пор. При этом доля пор с размером 40 нм

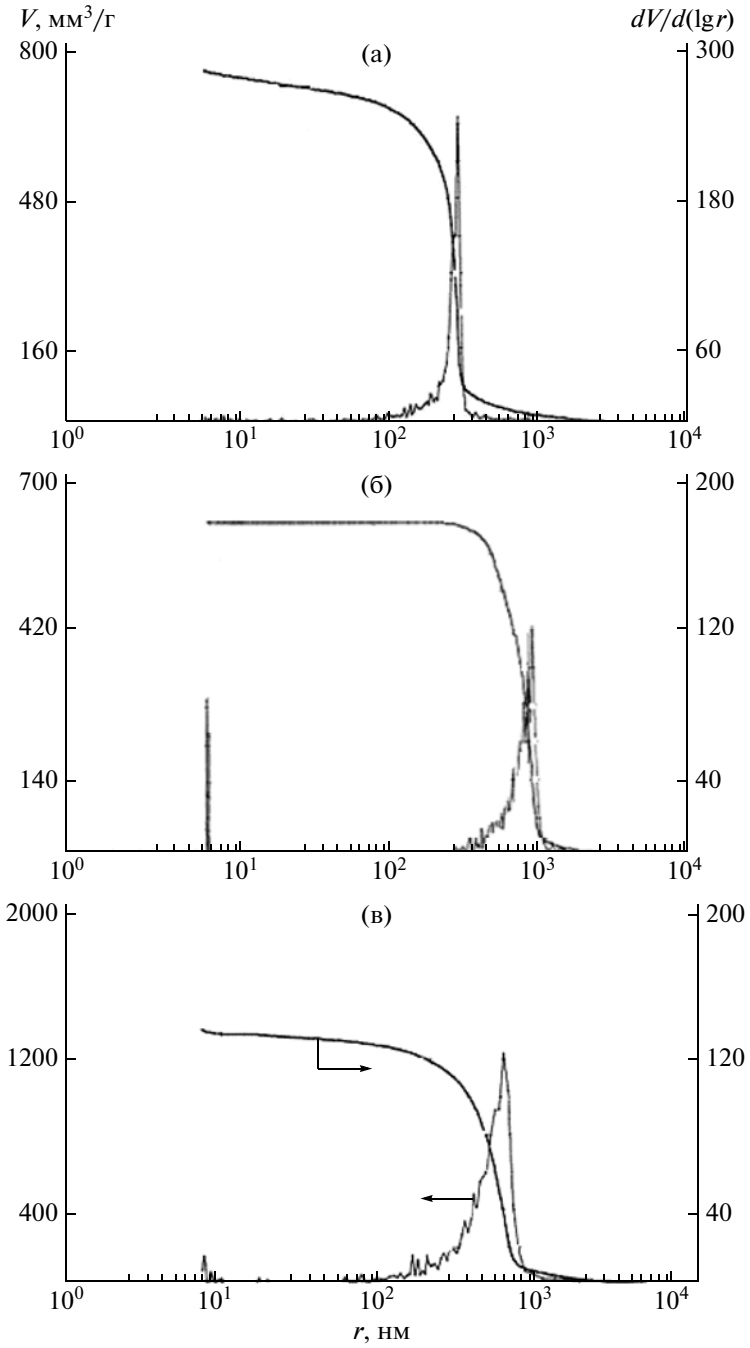


Рис. 7. Распределение пор по размерам: а, б – образцы М4 и М16 на основе сополимера ГМА–ГПДМА; в – образец М21 на основе сополимера БМА–ЭДМА. Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2 и 3.

не исчезала, но уменьшалась на порядок при введении микросфер в полимеризационную смесь и увеличении их доли в порообразующей суспензии. Так, в случае 1%-ной суспензии микросфер доля пор такого размера составляла примерно 9%, в случае 3%-ной суспензии – 7%, а в случае 5%-ной суспензии – лишь 4%.

Типичная порограмма, демонстрирующая распределение пор по размерам, характерное для образцов М19–М21, представлена на рис. 7в.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена возможность использования полимерных микросфер в качестве порообразующих темплатов для получения макропористых полимерных материалов монолитного типа. С исполь-

зованием монодисперсных микросфер полистирола различного размера и с различной природой поверхности синтезированы и охарактеризованы образцы гидрофильного и умеренно-гидрофобного сильно сшитых сополимеров. Установлено, что природа поверхности темплатов оказывает ключевое влияние на формирование конечной морфологии полимерной матрицы. Существенными моментами, определяющими возможность применения полимерных микросфер в качестве порогенов, являются их совместимость с мономерами, способность к набуханию в них и агрегативная устойчивость исходной гетерогенной смеси в течение процесса полимеризации. К основным результатам представленного исследования можно отнести, во-первых, получение материалов с необычной бипоровой структурой, а, во-вторых, увеличение удельной площади поверхности синтезируемых макропористых сорбентов. В заключение следует отметить, что данная работа представляет собой лишь первый этап в изучении такого способа формирования макропористых структур. Для установления более глубоких закономерностей порообразования с использованием полимерных темплатов, несомненно, требуется проведение дальнейших исследований. Однако уже сейчас можно заключить, что предложенный метод является оригинальным и перспективным для получения макропористых материалов монолитного типа.

Авторы выражают глубокую признательность Dr. A. Štrancar и фирме BIA Separations (Любляна, Словения), Prof. K. Irgum (Университет Умеа, Швеция), профессору А. В. Грибанову (ИВС РАН), доценту И.М. Зорину (Санкт-Петербургский государственный университет) за помощь в исследовании образцов и активное участие в обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tennikova T.B., Švec F.* // J. Chromatogr. 1993. V. 646. № 1–2. P. 279.
2. *Švec F., Kurganov A.A.* // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1184. № 1–2. P. 281.
3. *Vlakh E., Tennikova T.* // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 13. P. 2637.
4. *Ma J., Zhang L., Liang Z., Zhang W., Zhang Y.* // J. Sep. Sci. 2007. V. 30. № 17. P. 3050.
5. *Rober M., Walter J., Vlakh E., Stahl F., Kasper C., Tennikova T.* // Anal. Chimica Acta. 2009. V. 644. № 1–2. P. 95.
6. *Влах Е.Г., Максимова Е.Ф., Красиков В.Д., Тенникова Т.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 9. С. 1677.
7. *Švec F., Frechet J.M.J.* // Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications / Ed. by F. Švec, T.B. Tennikova, Z. Deyl. Amsterdam: Elsevier, 2003. Ch. 2. P. 19.
8. *Chirica G., Remcho V.T.* // J. Chromatogr. A. 2001. V. 924. № 1–2. P. 223.
9. *Jandera P., Urban J., Moravcova D.J.* // Chromatogr. A. 2006. V. 1109. № 1. P. 60.
10. *Du K.F., Yang D., Sun Y.* // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1163. № 1–2. P. 212.
11. *Yin J., Yang G., Wang H., Chen Y.* // Chem. Commun. 2007. № 44. P. 4614.
12. *Menshikova A.Yu., Evseeva T.G., Skurkis Yu.O., Tennikova T.B., Ivanchev S.S.* // Polymer. 2005. V. 46. № 7. P. 1417.
13. *Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Скуркис Ю.О., Шабсельс Б.М., Власова Е.Н., Иванчев С.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1479.
14. *Menshikova A., Evseeva T., Shevchenko N., Shabsels B., Yakimansky A., Ivanchev S.* // Macromol. Symp. 2009. V. 281. № 1. P. 61.
15. *Shubin V., Samoshina Yu., Menshikova A., Evseeva T.* // Colloid. Polym. Sci. 1997. V. 275. № 7. P. 655.
16. *Jana J., Ananieva I.A., Menshikova A.Yu., Evseeva T.G., Dupak J.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1046. № 1–2. P. 167.
17. *Jančа J., Ananieva I.A., Menshikova A.Yu., Evseeva T.G.* // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800. № 1–2. P. 33.
18. *Labib V.T., Robertson A.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 17. № 1–2. P. 151.
19. *Merhar M., Podgornik A., Barut M., Žigon M., Štrancar A.* // J. Sep. Sci. 2003. V. 26. № 3–4. P. 322.
20. *Hemström P., Nordborg A., Irgum K., Švec F., Frechet J.M.J.* // J. Sep. Sci. 2006. V. 29. № 1. P. 25.
21. *Sinitsyna E.S., Sergeeva Yu.N., Vlakh E.G., Saprykina N.N., Tennikova T.B.* // React. Funct. Polym. 2009. V. 69. № 4. P. 385.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 275–283

ТРАНСПОРТ В ПОЛИМЕРАХ

УДК 541.64:537.8

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ДИСПЕРСИОННОГО ТРАНСПОРТА В МОЛЕКУЛЯРНО-ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ[1]

© 2011 г. А. П. Тютнев*, Р. Ш. Ихсанов, В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев***

**Московский государственный институт электроники и математики*
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3
***Федеральное государственное унитарное предприятие*
"Научно-исследовательский институт приборов"
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 17.03.2010 г.
Принята в печать 12.08.2010 г.

Методом времени пролета измерена подвижность дырок в молекулярно-допированных поликарбонате и полистироле, содержащих как полярные, так и слабо полярные добавки. Использованы оба варианта метода с объемной и приповерхностной генерацией носителей заряда в режиме малого сигнала. Численные расчеты показывают, что временная зависимость кривых переходного тока, полученных с помощью первого варианта метода, находится в согласии с теорией многократного захвата для экспоненциального распределения ловушек по энергии. В случае времяпролетных кривых (приповерхностная генерация) ход послепролетной ветви также согласуется с теорией, тогда как для предпролетной ветви кривых подобное согласие зачастую нарушается. Последнее объясняется влиянием дефектного приповерхностного слоя полимера, не учитываемого при проведении численных расчетов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что транспорт дырок в исследованных молекулярно-допированных полимерах является дисперсионным. Увеличение полярности полимерной матрицы и допанта резко снижает подвижность дырок, усиливая при этом ее полевую и температурную зависимости.

В последнее время нами предложен и внедрен в исследовательскую практику радиационно-индуцированный вариант методики времени пролета (**ВМП**), позволяющий значительно повысить информативность и доказательность этого классического инструмента для изучения электронного транспорта в диэлектрических системах вообще и молекулярно-допированных полимерах в частности [1]. Известно, что основным вариантом метода времени пролета является оптический [2, 3], главный недостаток которого состоит в том, что генерация носителей заряда происходит в тонком приповерхностном слое полимера, значительно более дефектном, чем его объем. Это сопровождается искажением кривой переходного тока в предпролетной области со всеми вытекающими отсюда последствиями. Такой недостаток сохраняется и при использовании специального генерационного слоя для инжекции носителей заряда в полимер.

Естественный способ устранения отмеченного недостатка классического метода – переход к объемному облучению, при котором основная масса носителей заряда генерируется уже вдали от обеих поверхностей образца. Однако подобный переход довольно трудно осуществить при оптической генерации носителей заряда и вообще невозможно при их инжекции. В радиационно-индуцированном варианте эта процедура не представляет особой сложности и достигается изменением энергии электронов от 3–7 до 50–60 кэВ путем регулирования ускоряющего напряжения в электронной пушке [4].

Следует иметь в виду, что при замене света на ускоренные электроны мы переходим из области фотофизики в область радиационной физики и химии полимеров. Это обстоятельство существенно при рассмотрении вопросов генерации носителей заряда, особенно на ранних стадиях процесса. После окончания начальной (парной или трековой) рекомбинации, когда в системе остаются только свободные заряды, влияние способа генерации зарядов исчезает, и данные, получаемые по обоим вариантам метода, оказываются практически идентичными (времена пролета значительно превышают характерные времена начальной рекомбинации).

Применение радиационно-индуцированного варианта метода времени пролета во всех его модификациях (приповерхностная или объемная генерация носителей заряда, а также облучение с

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00323).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

регулируемой толщиной зоны генерации) позволило установить, что транспорт дырок в допированном ПК является дисперсионным [5]. Под этим подразумевается, что ход кривых переходного тока соответствует выводам модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии, хотя на времяпролетных кривых и наблюдается практически горизонтальное плато. Общепринятые модели гауссова беспорядка или дипольного стекла [6] трактуют данный факт однозначно в пользу квазиравновесного транспорта с выходом подвижности на постоянное значение.

Следует иметь в виду, что исследованная нами полимерная система относится к разряду полярных. Мономерное звено полимерной основы (ПК), как и допирующая добавка (дифенилгидразон *n*-диэтиламинобензальдегида **ДЭШ**), обладают заметным дипольным моментом (порядка 1.0 и 3.1 Д соответственно). Это приводит к тому, что параметр энергетического беспорядка σ достаточно велик (≈0.13 эВ), и как следствие, подвижность мала, а относительная дисперсия времен пролета W (0.45–0.65) – одна из наибольших в молекулярно-допированных полимерах [2, 7].

Возникает естественный вопрос, а насколько представительны полученные данные применительно к другим системам, в частности к неполярным допированным полимерам, в которых упомянутые выше аномальные свойства выражены существенно слабее. Известно, что именно в них подвижность основных носителей заряда на несколько порядков выше, а σ и W минимальны (0.07–0.09 эВ и 0.2–0.35 соответственно). Кроме того, большой интерес представляют полимерные системы, в которых сочетаются слабо полярная полимерная матрица и полярная допирующая добавка или наоборот, полярный полимер и слабо полярная добавка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали ПС, допированный тритолиламином (**ТТА**) с концентрацией 10, 15, 30 мас. %, 30 мас. % ДЭШ или этилкарбазолом (**ЭК**) с концентрацией 30 мас. %. Кроме того, исследовали ПК, допированный ДЭШ с концентрацией 10, 15, 20, 30 и 50 мас. %, а также ТТА (15 мас. %). И наконец, для сравнения проведены исследования в поливинилкарбазоле (**ПВК**). Образцы допированного ПС, ПК с 30 мас. % ДЭШ или 15 мас. % ТТА и ПВК приготовлены в ИФХЭ РАН. В этом случае слои полимеров наносили на алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм и после высушивания помещали в вакуумную камеру ВУП-4, где проводили напыление верхнего алюминиевого электрода толщиной 50–100 нм. Толщина образцов 10–30 мкм. Диаметр электродов 26 мм [1].

Образцы ПК, допированного ДЭШ всех концентраций, приготовлены в лаборатории фирмы "Eastman Kodak" (США). Слои полимера различной толщины наносили или на никелированную пленку полиэтилентерефталата толщиной ~178 мкм, или на этиленированную фотобумагу. Пленки сушили на воздухе при 80°C в течение 30 мин. Приготовленные таким образом пленки были переданы авторам. Из них нарезали образцы диаметром 40 мм, в случае фотобумаги пленку полимера предварительно отделяли от подложки. После этого на образцы термическим распылением в вакууме напыляли алюминиевые электроды диаметром 23 или 32 мм с одной или двух сторон соответственно. Толщина образцов 12–45 мкм [8].

Для проведения испытаний использовали электронно-лучевую установку ЭЛА-50, позволяющую получать одиночные импульсы ускоренных электронов с энергией 3–50 кэВ длительностью 25 мкс при токе в пучке до 10 мкА. Дозиметрирование пучка проводили с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора на входе в измерительную ячейку составлял 20 мм. Для регистрации измеряемого сигнала применяли универсальное устройство для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации, дополненное электронным блоком фильтрации высокочастотной наводки. Для определения базовой (нулевой) линии импульс электронов задерживали на 15 мкс относительно момента запуска регистрирующей аппаратуры. Измерения проводили в вакууме 10^{-3} Па при комнатной температуре.

Основное внимание было уделено данным, полученным при объемной генерации носителей заряда электронами с энергией 40–50 кэВ (метод **ВПМ-2**). Также использовали приповерхностный способ генерации зарядов в слое полимера толщиной не более 1.5 мкм при облучении электронами с энергией 3–7 кэВ (ВПМ). Во всех случаях измерения проводили в режиме малого сигнала. Экспериментальные данные обрабатывали в соответствии с подходом, изложенным в работах [1, 5, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлены типичные кривые переходного тока, зарегистрированные методом ВПМ-2 в некоторых допированных полимерах и ПВК. Для удобства сравнения все они приведены в нормированном виде $j(t)/j(t_{tr}) = f(t/t_{tr})$ в логарифмических координатах, как принято в теории дисперсионного транспорта. Здесь t_{tr} – время пролета, определяемое пересечением начальной и конечной асимптот кривых, $j(t_{tr})$ – значение начальной асимптоты в момент времени пролета (на рис. 1 данная точка имеет координаты 1, 1).

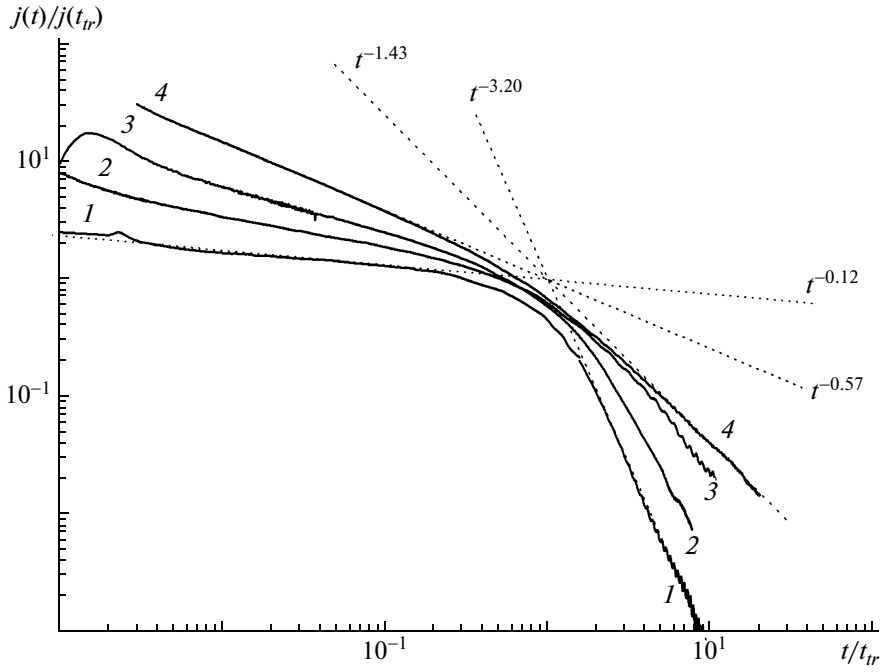


Рис. 1. Нормированные кривые переходного тока в ПС + 10 мас. % ТТА (*1*), ПК + 15 мас. % ДЭШ (*2*), ПВК (*3*) и ПС + + 30 мас. % ЭК (*4*). Электрическое поле 2×10^7 (*1*, *3*) и 4×10^7 В/м (*2*, *4*).

При проведении измерений особый интерес представляет участок кривой переходного тока при временах, превышающих как $10RC$, так и $10t_p$, где RC – постоянная времени измерения, а t_p = = 25 мкс – длительность импульса излучения. Эти данные предназначаются для последующего сравнения с результатами численного счета при использовании модели многократного захвата с начальным условием, соответствующим мгновенной и однородной генерации зарядов в образце полимера.

По времени пролета определяли параметры модели исследуемого полимера. Безусловно, характер спада переходного тока после пролета ($t \geq 3t_{tr}$) также важен для подтверждения постулируемого типа транспорта. Отметим, что указанная процедура позволяет обойтись без знания концентрации носителей заряда. При необходимости последняя может быть определена путем интегрирования кривой переходного тока, как показано в работе [9]. В частности, таким путем можно установить степень выполнения режима малого сигнала. Параметр κ, равный отношению поверхностных плотностей генерированных дырок и зарядов на электродах, в нашем случае никогда не превышал 0.05.

Во всех полимерных системах транспорт дырок (основных носителей заряда) несет в себе все характерные черты дисперсионного транспорта. На кривых переходного тока можно выделить два временных интервала, в которых спад тока хорошо описывается степенными зависимостями $j \propto t^{-\beta_1}$ (при $t \leq 0.1\, t_{tr}$) и $j \propto t^{-\beta_2}$ ($t \geq 3t_{tr}$), имеющими вид прямых линий в логарифмических координатах. Видно, что меньшим β_1 соответствуют большие β_2. Значения β_1 и β_2, времен пролета и подвижности μ_V для исследованных полимеров представлены в таблице с указанием условий эксперимента (толщина образца, электрическое поле).

Казалось бы, что полученных данных вполне достаточно, чтобы оценить значения дисперсионного параметра α из простых соотношений, следующих из теории дисперсионного транспорта, а именно $\beta_1 = (1 - \alpha)$ и $\beta_2 = (1 + \alpha)$, так что $\beta_1 + \beta_2 = 2.0$ [4]. Однако эти выражения приближенно справедливы только для $\alpha \leq 0.5$. Согласно численному анализу уравнений многократного захвата для больших значений α, они нарушаются [10]. Для идеализированного времяпролетного эксперимента (ВПМ) $\beta_1 = 0.13$ и $\beta_2 = 3.0$ при α = = 1.0, а для $\alpha = 0.8$ параметры $\beta_1 = 0.23$ и $\beta_2 = 2.2$. Следует иметь в виду, что в случае ВПМ-2 параметр β_1 дополнительно возрастает на 0.01–0.02 за счет выноса на тянущий электрод дырок, генерированных вблизи него. Поэтому определение дисперсионного параметра требует проведения численных расчетов.

Как видно на рис. 1, приближенная теория сильно неравновесного дисперсионного транспорта ($\alpha \leq 0.5$) хорошо соблюдается в ПС + 30%

Сводные данные по подвижности дырок в исследованных молекулярно-допированных полимерах и ПВК

Полимер	β_1	β_2	t_{dr}, мс	L, мкм	$F_0 \times 10^{-7}$, В/м	$\mu_V \times 10^{11}$, $м^2/(В\,с)$	$\mu_{V,st} \times 10^{11}$, $м^2/(В\,с)$	α	ВПМ t_0, $t_{1/2}$, мс
ПС + 10% ТТА	0.12	3.2	64	25.5	2.0	2.0	2.0	0.99	74, 126
ПС + 15% ТТА	0.12	3.2	2.4	24	2.0	5.0	50	0.99	2.8, 5.6
ПС + 30% ТТА	–	–	≤0.3	24	0.15	≥530	≥530	–	–
ПС + 30% ДЭШ	0.25	2.4	9.0	22	6.0	12	12	0.84	8.1, 17.2
ПС + 30% ЭК	0.57	1.43	12	14	6.0	3.0	0.23	0.43	–
ПК + 10% ДЭШ	0.25	2.3	1300	20	2.0	0.026	0.012	0.81	–
ПК + 15% ДЭШ	0.25	2.3	1000	29	2.0	0.14	0.16	0.81	–
ПК + 20% ДЭШ	0.25	2.3	140	20	2.0	0.7	0.7	0.81	–
ПК + 30% ДЭШ	0.25	2.3	30*	20	2.0	3.6	3.6	0.81	–
			20	20	2.0	5.4	5.4	0.81	13.6, 32
ПК + 50% ДЭШ	0.25	2.3	9.0	12.5	1.0	14	13	0.81	–
ПК + 15% ТТА	0.47	1.64	600	29	2.0	0.25	0.3	0.63	–
ПВК	0.41	1.59	27.5	21.5	2.0	4.0	4.0	0.6	–

* Образец приготовлен в ИФХЭ РАН.

ЭК и ПВК (в последнем полимере $\beta_1 = 0.4$, $\beta_2 = 1.6$ и $\alpha = 0.6$). Но уже в допированном ПК (кривая *2*) имеем $\beta_1 = 0.25$, $\beta_2 = 2.3$. Еще большее расхождение с теорией наблюдается в ПС, допированном ТТА (кривая *1*), где $\beta_1 = 0.12$, $\beta_2 = 3.2$. Несомненно, что подобное поведение параметров β_1 и β_2 связано с приближением дисперсионного параметра α к единице.

Для определения α проведены подгоночные расчеты кривых переходного тока при однородном облучении, используя методику численного решения уравнений модели многократного захвата, изложенную в работе [10]. Расчетные кривые, для которых полная поверхностная плотность дырок принята равной 10^{12} $м^{-2}$, совмещались с экспериментальными в средней точке их предпролетных ветвей. При численном моделировании введена поправка на задержку импульса электронов относительно момента запуска регистрирующей аппаратуры (~15 мкс). Кроме того, следует иметь в виду, что экспериментальные кривые несколько искажены влиянием постоянной времени измерения $RC \approx 10$ мкс. О степени совпадения расчетных и экспериментальных кривых можно судить по рис. 2.

На этом этапе исследований мы не ставили перед собой задачу точного определения всех параметров модели многократного захвата. Укажем только на то, что в ходе подгоночных расчетов произведение подвижности квазисвободных дырок μ_0 на их время жизни до захвата τ_0 принято равным 3×10^{-16} $м^2/В$ (типичное значение в рамках диффузионно-дрейфового приближения, см. работу [4], с. 40). Варьировали частотный фактор ν_0. Для кривых *1* и *2* на рис. 2а он равен $\sim 5 \times 10^5$ и $\sim 4 \times 10^5$ $с^{-1}$ соответственно, а для кривых *1*–*3* на рис. 2б – 0.9×10^5, 1.9×10^5 и 4.7×10^5 $с^{-1}$. Найденные значения дисперсионного параметра α представлены в отдельной колонке таблицы (погрешность определения ±0.02).

Анализ приведенных данных показывает, что α практически не зависит от концентрации допанта. Более того, в полимерах с низкой подвижностью дырок обнаружено, что, по-видимому, этот параметр также не зависит и от электрического поля. Вопрос о возможной зависимости α от электрического поля в полимерах с более высокой подвижностью дырок требует специального рассмотрения.

Если судить по параметру β_2, который для всех испытанных полимеров остается постоянным даже в самых сильных полях (порядка 40–60 В/мкм), то можно принять, что α не зависит от величины поля. С другой стороны, параметр β_1 несколько увеличивается с ростом электрического поля. Однако если в полимерах с очень низкой подвижностью дырок, таких как ПК + 10 мас. % ДЭШ, ПС + 10 мас. % ТТА, ПС + 30% ЭК и ПВК, речь идет о его росте на 0.01–0.02 при увеличении электрического поля от 10^7 до $(4–6) \times 10^7$ В/м, то в других полимерах подобное увеличение β_1 достигает 0.05–0.07, как на рис. 2а. В специально поставленном эксперименте с ПК + 30% ДЭШ (толщина образца 14 мкм) наблюдали возрастание β_1 от 0.25 до 0.41 при увеличении поля от 10^7 до 8×10^7 В/м (рис. 2б).

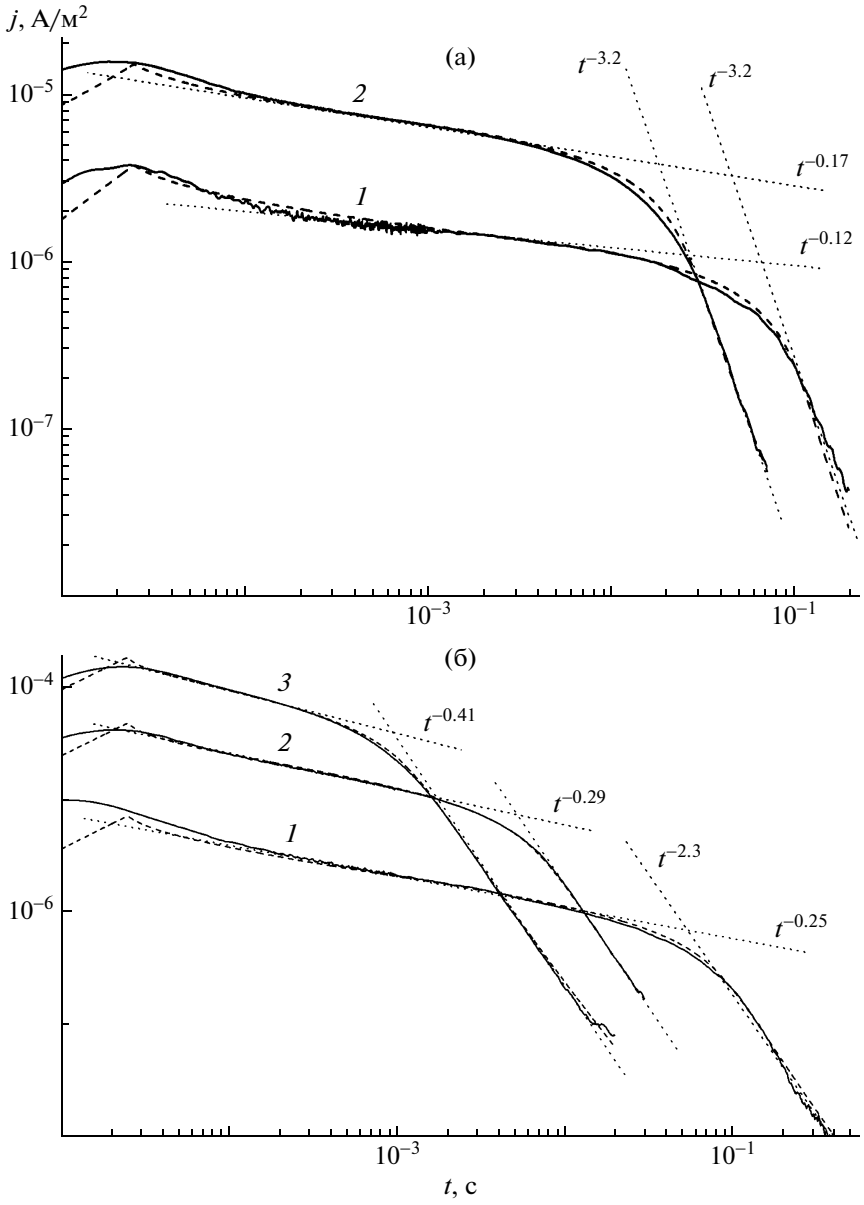


Рис. 2. Расчетные (штриховые) и экспериментальные (сплошные) кривые переходного тока в образце ПС + 10 мас. % ТТА толщиной 20.5 мкм (а) и в образце ПК + 30 мас. % ДЭШ толщиной 14 мкм (б). Электрическое поле 10^7 (*1*), 4×10^7 (*2*) и 8×10^7 В/м (*3*).

Однако, как показывает численное моделирование, возрастание β_1 происходит при постоянстве дисперсионного параметра и является, таким образом, прямым следствием сокращения времени пролета до величин порядка $1000t_p$ или даже $50t_p$ (рис. 2). Приведенные результаты со всей очевидностью указывают на то, что интерпретация данных, получаемых методом времени пролета, должна базироваться на численном решении уравнений модели многократного захвата.

Рассмотрим теперь влияние типа добавки и ее концентрации на подвижность дырок в допированных ПС и ПК (таблица). Введение в первую полимерную матрицу слабо полярной добавки ТТА приводит к слабо дисперсионному транспорту дырок ($\alpha \approx 0.99$) с очень высокой подвижностью дырок. Замена добавки на полярный ДЭШ несколько снижает α и существенно уменьшает подвижность, например, более чем в 40 раз для степени допирования 30 мас. %. Еще более разительный эффект при введении ЭК в той же концентрации: дисперсионный параметр снижается более чем в 2 раза (до ~0.43), а подвижность падает почти на три порядка по сравнению со случаем ТТА.

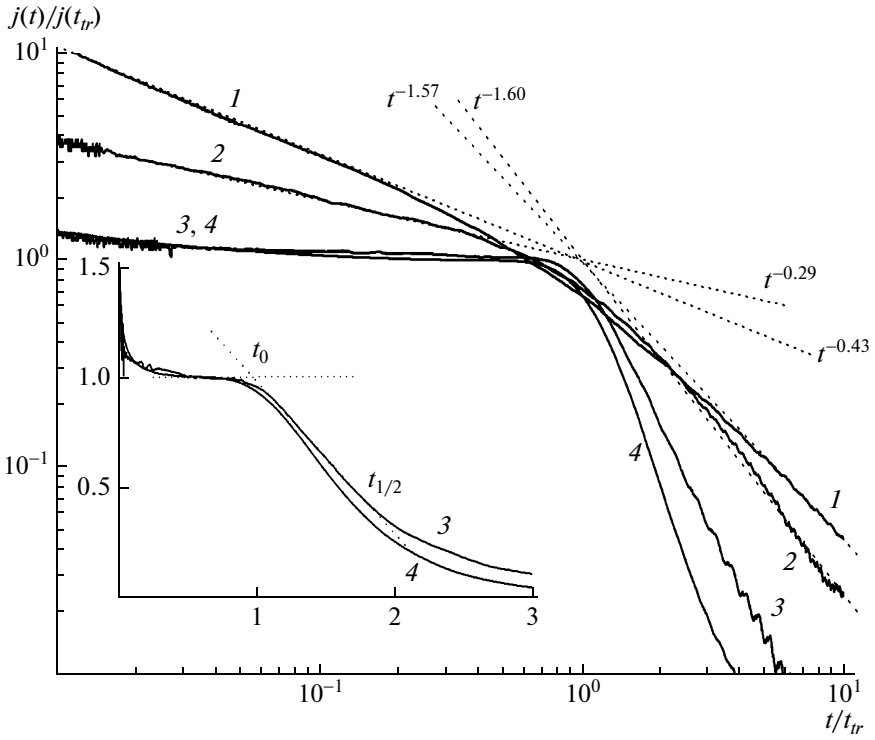


Рис. 3. Нормированные времяпролетные кривые в ПС + 30 мас. % ЭК (*1*), ПВК (*2*), ПК + 30 мас. % ДЭШ (*3*) и ПС + + 10 мас. % ТТА (*4*). Генерация носителей заряда приповерхностная. Электрическое поле 6×10^7 (*1*), 2×10^7 (*2, 3*) и 4×10^7 В/м (*4*). На вставке кривые *3* и *4* представлены в линейных координатах.

В допированном ПК наблюдается умеренно слабый дисперсионный транспорт с α порядка 0.82 (ДЭШ) или 0.63 (ТТА) при близких значениях подвижности дырок (все же в 2 раза большей во втором случае для степени допирования 15 мас. %). По всей видимости, более полярный ПК нивелирует роль полярности допанта. Укажем, что при замене ПК на ПС подвижность дырок возрастает в этом случае почти в 150 раз.

Наблюдается сильная зависимость подвижности дырок от концентрации добавки. Так, в системе ПК+ДЭШ ее изменение от 10 до 50 мас. % сопровождается ростом подвижности более чем в 2000 раз, причем даже в области высоких концентраций переход от 30 до 50% все еще приводит к определенному увеличению подвижности (в ~3 раза).

Представляет интерес изучение кривых переходного тока, снятых на тех же образцах с помощью классического метода времени пролета в режиме, максимально благоприятном для появления плато на регистрируемых кривых. Достигается это снижением энергии падающих электронов до оптимального значения (в предельном случае до 2 кэВ). На рис. 3 приведены типичные кривые переходного тока, зарегистрированные методом ВПМ в некоторых допированных полимерах и ПВК. Сравнение с рис. 1 показывает, что изменяется в основном предпролетная ветвь кривых, а послепролетная ветвь остается практически неизменной. В ПС + 30% ЭК не меняется и β_1. В ПВК и ПК + 10% ДЭШ показатель β_1 заметно уменьшается, но еще остается большим 0.1. В ПС, допированном ТТА, он уже приближается к нулю, так что определение времени пролета становится возможным и в линейных координатах (вставка на рис. 3). Такая же картина наблюдается и в сильно допированном ПК (концентрация ДЭШ 30 и 50%). Создается полная иллюзия перехода к квазиравновесному транспорту.

В таблице систематизирована информация, полученная в ходе испытаний молекулярно-допированных полимеров методами ВПМ-2 и ВПМ. Для $\mu_{V,st}$ представлены значения подвижности (метод ВПМ-2), приведенные к стандартным условиям измерения (электрическое поле $2 \times \times 10^7$ В/м, толщина 20 мкм). В большинстве случаев реальное измерение проведено именно в этом поле при толщине образцов порядка 20 мкм. Однако в ПС + 30% ЭК и ПК+10% ДЭШ данные получены в более сильных полях или на более тонких образцах. В данном случае процедура стандартизации состояла в следующем.

Сначала полученные результаты пересчитывали к стандартному полю, для чего определяли изменение подвижности при снижении поля по

сравнению с максимальным в 2 раза. Интерполируя эту зависимость степенной функцией, экстраполировали подвижность к полю 2×10^7 В/м. Именно с такой операцией связана основная коррекция значения подвижности. Для примера укажем, что изменение поля от 30 до 60 В/мкм увеличивает подвижность дырок в ПС + 30% ЭК в 5 раз. В ПВК при росте поля от 20 до 40 В/мкм их подвижность возрастала в 4 раза, в то время как в ПК + 10% ДЭШ – не более, чем в 1.5 раза. Аппроксимируя полевую зависимость подвижности степенной функцией $\mu \propto F_0^n$, находим, что показатель нелинейности $n = d\lg\mu/d\lg F_0$ составит в названных выше полимерах 2.3, 2.0 и 0.7 соответственно.

В ПС + ТТА подвижность дырок не только не увеличилась с ростом поля, но даже несколько снизилась, приближенно следуя степенному закону $\mu \propto (F_0)^{-0.2}$ (эффект определенно превышает погрешность эксперимента). Данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Что касается поправок на толщину образца, то их следует проводить в соответствии с законами дисперсионного транспорта, согласно которым $\mu_{tr} \propto (L)^{(\alpha-1)/\alpha}$. Поэтому в полимерах с большим α (ПС + ТТА или ДЭШ, как и ПК+ДЭШ) для L порядка 20 мкм этой поправкой пренебрегали.

Отметим, что плато на времяпролетных кривых (вставка на рис. 3) наблюдается только в ПС+ТТА и ПК + 30(50)% ДЭШ для энергий электронов порядка 5–7 кэВ (максимальный пробег электронов 1.5 мкм в допированном ПК и несколько больше в допированном ПС). В ПС + + 30% ДЭШ наклонное плечо реализуется даже при энергии электронов 3 кэВ. В остальных системах определение времени пролета в линейных координатах невозможно (кривая не имеет характерного излома в области пролета даже при энергии электронов порядка 2 кэВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные в настоящей работе испытания молекулярно-допированных полимеров, охватывающих как полярные, так и слабо полярные системы, в которых подвижность дырок отличается на 3–4 порядка, однозначно указывают на дисперсионный характер транспорта носителей заряда. Полученный результат позволяет по-новому взглянуть на имеющийся экспериментальный материал в этой области [2].

Прежде всего следует сказать, что как сами значения подвижности основных носителей заряда, сообщаемые в литературе, так и ее полевые и температурные зависимости остаются в силе, несмотря на то, что все они получены обработкой времяпролетных кривых в линейных координатах. Из таблицы видно, что расхождение значений подвижности, найденных из анализа времяпролетных кривых при их представлении в линейных или логарифмических координатах, невелико и не превышает 2 раз (см. также работы [5, 8]). Форма кривых в обоих координатных представлениях практически инвариантна относительно изменения электрического поля, так что полевая зависимость подвижности также универсальна [5, 8]. По всей видимости, это же можно сказать и о характере температурной зависимости подвижности.

Тот факт, что транспорт носителей заряда в молекулярно-допированных полимерах является дисперсионным, позволяет устранить ряд узких мест в общепринятых теоретических моделях, на которые указано в работах [5, 11].

Поскольку теперь предпролетный участок времяпролетной кривой, непосредственно предшествующий времени пролета (нарастающее плечо с локальным максимумом, наклонное плечо или даже плато), формируется при непосредственном участии приповерхностного слоя, отпадает необходимость объяснения ряда свойств, не совместимых с предположением о квазиравновесности транспорта в однородном полимере. Это прежде всего степенной характер спада тока после пролета, даже в том случае, если на времяпролетной кривой имеется практически горизонтальное плато. Во-вторых, появление нарастающего плеча в некоторых образцах, вырезанных из одной и той же пленки, при том, что в большинстве из них присутствует идеальное или слегка наклонное плато. И, наконец, данные, получаемые вариантом метода с регулируемой толщиной зоны генерации [5], которые невозможно объяснить в рамках теорий, постулирующих постоянство подвижности из наблюдения плато на времяпролетных кривых.

Хорошо известный переход от гауссова транспорта к дисперсионному при понижении температуры, хотя и объясняется существующими теориями [7], но приводимая аргументация не совсем убедительна. Действительно, при понижении температуры гауссово энергетическое распределение приведет к переходу на неравновесный транспорт, но он определенно не будет дисперсионным [12]. Если же транспорт является изначально дисперсионным, то он остается таковым и с понижением температуры. Вероятно, так оно и происходит в действительности.

Рассмотрим теперь два аргумента в пользу существующих теорий. Первый из них касается нестандартного вида температурной зависимости подвижности. Как известно, она гораздо лучше спрямляется не в виде привычной зависимости $\ln\mu = f(1/T)$, а как зависимость типа $\ln\mu = f(1/T^2)$ [7]. Здесь следует указать на то, что,

в принципе, оба подхода позволяют оценить как энергию активации, так и параметр беспорядка [13]. Другое дело, что экстраполяция первой зависимости к $1/T = 0$ приводит к нереально большим для прыжкового транспорта значениям подвижности, в то время как второй – к общепринятым значениям. Возможно, что за счет температурной зависимости α, вызывающей снижение энергии активации подвижности с повышением температуры [14], обработка данных и в рамках первого подхода дает правильный результат для экстраполированного значения подвижности.

Второй аргумент базируется на практически универсальном виде полевой зависимости подвижности $\ln\mu \propto F^{1/2}$ (закон Пула–Френкеля) [2]. Но и в этом случае предлагаемый нами подход не привносит никаких осложнений. Конечно, из дисперсионного характера транспорта следует, что даже при независимости параметров модели от величины поля будет наблюдаться полевая зависимость подвижности, близкая к $\mu \propto (F/L)^{(1/\alpha)-1}$ [4, 6]. В сильных полях для полярных полимеров наблюдаемая зависимость существенно сильнее. Иными словами, какой-то из параметров модели начинает зависеть от поля. Из наших данных следует, что это определенно не дисперсионный параметр. Задача состоит в идентификации этого параметра и характера его полевой зависимости.

Начальный успех теории аномального (дисперсионного) транспорта в неупорядоченных материалах органического и неорганического происхождения [15, 16] в рамках модели случайных блужданий в непрерывном времени [15] оказался под вопросом в связи с одним непонятным наблюдением. Выяснилось, что для описания времяпролетных кривых в некоторых полимерах потребовалось введение двух значений дисперсионного параметра α_1 и α_2, для допролетной и послепролетной ветвей кривой соответственно. В довершение всего выяснилось, что их сумма не равна двум [17]. Разумного объяснения данное явление так и не получило.

Согласно нашим результатам, параметры α_1 и α_2 должны быть отождествлены с β_1 и β_2 соответственно, а упомянутое выше противоречие разрешается двумя способами. При комнатной температуре это связано в первую очередь с высоким значением дисперсионного параметра (>0.7) и объясняется теорией слабо неравновесного транспорта. В области низких температур или полимеров с низким значением α мы имеем дело с влиянием поверхностного слоя на предпролетную ветвь времяпролетной кривой, как на это указывал еще Pfister [18]. Подобный вывод подтверждают и наши данные для ПВК ($\alpha = 0.6$), в котором следует ожидать приблизительного выполнения соотношения $\beta_1 + \beta_2 = 2.0$. Но этого не происходит. Из-за влияния поверхностного слоя β_1 снижается от теоретического значения 0.4 до измеренного 0.29. В то же время параметр β_2 по-прежнему равен 1.6, так что сумма $(\beta_1 + \beta_2)$ уже меньше 2.0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что транспорт дырок как в полярном ПК, допированном ДЭШ, так и слабо полярном ПС, допированном ТТА, является дисперсионным, т.е. соответствующим выводам модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии. При равных массовых концентрациях допанта (например, 10 мас. %) подвижность в первом из них более чем в 100 раз меньше, чем во втором. По результатам численных расчетов дисперсионный параметр α достаточно велик в обоих полимерах (0.82 и 0.99 соответственно) при комнатной температуре, причем он практически не зависит ни от концентрации допанта, ни от электрического поля. В ПВК $\alpha \approx 0.6$, а в ПС, допированном ЭК, α составляет ~0.43.

По мере снижения дисперсионного параметра возрастает чувствительность подвижности к электрическому полю. Так, если в системе ПС + ТТА подвижность слабо, но даже снижается с ростом поля, то в системе ПК + ДЭШ она уже заметно увеличивается. Подобное поведение в полярных молекулярно-допированных полимерах выражено тем сильнее, чем меньше α, достигая наибольшей дифференциальной чувствительности по полю $n \approx 2.3$ в ПС, допированном ЭК, в котором дисперсионный параметр принимает наименьшее значение (0.43).

Авторы выражают искреннюю благодарность д-ру D.S. Weiss за приготовление образцов допированного поликарбоната и д-ру L.B. Schein за общую координацию работы и ряд полезных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 9. С. 1730.
2. *Borsenberger P.M., Weiss D.S.* Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
3. *Ванников А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
4. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С.* Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
5. *Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A.* // J. Phys., Condens. Matter. 2009. V. 21. 115107.

6. *Novikov S.V., Vannikov A.V.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 6. P. 2532.
7. *Bässler H.* // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
8. *Schein L.B., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Tyutnev A.P., Weiss D.S.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 1067.
9. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Ихсанов Р.Ш., Абрамов В.Н., Пожидаев Е.Д.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 1. С. 33.
10. *Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 8. С. 1653.
11. *Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Ikhsanov R.Sh.* // J. Phys., Condens. Matter. 2008. V. 20. 215219.
12. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2104.
13. *Schein L.B., Weiss D.S., Tyutnev A.P.* // Chem. Phys. 2009. V. 365. P. 101.
14. *Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 5. С. 841.
15. *Scher H., Montroll E.W.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
16. *Pfister G., Scher H* // Adv. Phys. 1978. V. 27. № 5. P. 747.
17. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Успехи химии. 1989. Т. 43. № 12. С. 2056.
18. *Pfister G.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 8. P. 3676.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 284–294

КАТАЛИЗ

УДК 541.64:547.313

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА ДИХЛОРИДНОМ КОМПЛЕКСЕ ТИТАНА С ДИОКСАЛАН-ДИКАРБОНАТНЫМ ЛИГАНДОМ. ПРОМОТИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ LiCl и $MgCl_2$[1]

© 2011 г. Л. А. Ришина*, Н. М. Галашина*, С. Ч. Гагиева, В. А. Тускаев**, Y. V. Kissin*****

** Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет*
119992 Москва, Ленинские горы

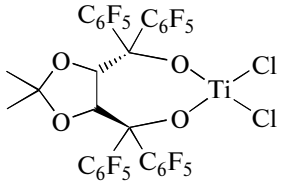
**** Rutgers, the State University of New Jersey*
Department of Chemistry and Chemical Biology
610 Taylor Road, Piscataway, New Jersey 08854–8087, USA

Поступила в редакцию 19.01.2010 г.
Принята в печать 15.09.2010 г.

Приведены результаты исследования полимеризации пропилена и этилена на двух постметаллоценовых катализаторах [(4R,5R)-2,2-диметил-α,α,α',α'-*мета*-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]$TiCl_2 \cdot MgCl_2$ и [(4R,5R)-2,2-диметил-α,α,α',α'-*мета*-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]$TiCl_2 \cdot (LiCl)_2$. Первый катализатор более активен в обеих реакциях, и на нем образуется ПП с меньшей ММ. Получаемый ПП имеет широкое ММР, которое описывается набором пяти или шести компонентов Флори с различными средними ММ. Наряду с неоднородностью по кинетическим параметрам имеет место и неоднородность по стереоспецифичности. Часть центров создает высокомолекулярный высокоизотактический полимер с температурой плавления ≥150°C, в то время как на других центрах образуются синдиотактический и атактический ПП. Для наиболее изоспецифических центров предложен механизм стереоконтроля, подобный механизму, характерному для металлоценовых катализаторов C_1-симметрии. Сделан вывод о том, что исследованные катализаторы представляют собой комплекс [(4R,5R)-2,2-диметил-α,α,α',α'-*мета*-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]$TiCl_2$, нанесенный на LiCl и $MgCl_2$ соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование комплексов переходных металлов с мультидентатными лигандами в качестве катализаторов полимеризации олефинов – одна из наиболее быстро развивающихся областей полимерной химии. Ранее [1, 2] мы изучали каталитические свойства комплекса (4R,5R)-2,2-диметил-α,α,α',α'-*мета*-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]$TiCl_2$



I

в реакциях гомо- и сополимеризации пропилена и этилена. Комплекс I был получен in situ взаимодействием α,α,α',α'-*мета*-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанола, BuLi и $TiCl_4$. Мы нашли, что комбинация комплекса I и LiCl (побочный продукт реакции синтеза I) в сочетании с полиметилалюмоксаном (**МАО**) является катализатором гомо- и сополимеризации пропилена и этилена.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 09-03-01060-а и 10-03-00926-а).

E-mail: rishina@yandex.ru (Ришина Лаура Абрамовна).

В настоящей работе приведены результаты исследования каталитических свойств комбинации комплекса I и $MgCl_2$ в реакциях полимеризации четырех олефинов – этилена, пропилена, гексена-1 и децена-1. Рассмотрены общие черты и различия в поведении двух катализаторов – комплекс I/$(LiCl)_2$ (**ПМК-1**) и комплекс I/$MgCl_2$ (**ПМК-2**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез лиганда

Синтез лиганда (4R, 5R)-2,2-диметил-α,α,α',α'-*тетра*-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанола осуществляли взаимодействием диметилацеталя диизопропил-*L*-тартрата с литиевой солью перфторбензола, как описано в работе [3].

Синтез комплекса I

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд (0.16 г, 0.20 ммоля), 10 мл толуола, затем при –78°C прибавляли по каплям 0.042 мл (0.42 ммоля) 10 М раствора бутиллития в *н*-гексане. После этого температуру реакционной среды медленно доводили до комнатной, перемешивали 4 ч, охлаждали до –78°C и прибавляли $TiCl_4$ (0.02 мл, 0.20 ммоля). В результате выпадал высокодисперсный осадок LiCl. Затем смесь отфильтровывали, органический слой упаривали, и продукт, чистый комплекс I, перекристаллизовали из толуола. Выход 0.16 г, 87%, $T_{пл}$ = 294°C; $[\alpha]_D^{RT}$ = = +18.40° ([I] = 1 г/л, толуол).

Найдено, %: C 39.29; H 0.92; Ti 4.95; Cl 7.29.

Для $C_{31}H_8O_4TiF_{20}Cl_2$

вычислено, %: C 39.48; H 0.85; Ti 5.08; Cl 7.52.

Спектр ЯМР ^{1}H, (δ, м.д., толуол-d_8.): 4.69 (д, 2H, CH); 1.43 (с, 6H, CH_3).

Синтез катализатора ПМК-1

Этот катализатор получали аналогично комплексу I, но без отделения осадка LiCl. Выход 0.25 г, 88%.

Найдено, %: C 37.12; H 0.84; Ti 4.47; Cl 13.45;

Для $C_{31}H_8O_4Li_2TiF_{20}Cl_4$

вычислено, %: C 37.20; H 0.7; Ti 4.56; Cl 13.77.

В реакциях полимеризации ПМК-1 использовали в виде суспензии в толуоле.

Синтез катализатора ПМК-2

ПМК-2 получали подобно ПМК-1, но вместо BuLi использовали BuMgCl. В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд (0.20 г, 0.24 ммоля), 10 мл толуола, затем при –78°C прибавляли по каплям 0.21 мл (0.35 ммоля) 1.9 М раствора бутилмагний хлорида в диэтиловом эфире. После этого температуру реакционной среды медленно доводили до комнатной, упаривали эфир в противотоке аргона. Реакционную смесь охлаждали до –40°C и прибавляли $TiCl_4$ (0.03 мл, 0.24 ммоля), в результате чего образовывался высокодисперсный осадок $MgCl_2$. Взвесь медленно доводили до комнатной температуры. Выход 0.25 г, 76%. В реакциях полимеризации ПМК-2 также использовали в виде суспензии в толуоле без отделения $MgCl_2$.

Полимеризация

Полимеризацию пропилена и этилена осуществляли в стальном реакторе с мешалкой. Полимеризацию пропилена проводили в режиме полного заполнения реактора жидким мономером – этилена в гексане при постоянной концентрации мономера. Подробно методика полимеризации пропилена и этилена описана в работе [1]. Гексен-1 и децен-1 полимеризовали в массе в стеклянной ампуле без перемешивания. Активность катализаторов в полимеризации пропилена и этилена оценивали по выходу полимера, отнесенного к молю Ti и концентрации мономера (кг/моль Ti моль C_3H_6 (C_2H_4)/л), а также по величине эффективной константы скорости полимеризации при ее максимальном значении: $k_{эф}$ = = $v_{пол}/c_{мон}\,c_{Ti}$ (л/моль Ti мин), где $v_{пол}$ – скорость полимеризации (моль/л мин), $c_{мон}$ и c_{Ti} – концентрация мономера и Ti (моль/л). Активность катализаторов при полимеризации гексена-1 и децена-1 определяли по выходу полимера, отнесенного к молю Ti.

Отдельные образцы ПП, синтезированные в присутствии ПМК-2, расфракционировали с помощью гептана на две фракции: не растворимую в кипящем гептане кристаллическую фракцию и растворимую в гептане аморфную.

Анализ полимеров

Микроструктуру ПП и его фракций исследовали методами ИК- и ЯМР ^{13}C спектроскопии. ИК-спектры образцов снимали на Фурье спектрометре фирмы "Perkin-Elmer". В качестве параметров стереорегулярности использовали отношение оптической плотности полос поглощения 998, 841 и 973 см$^{-1}$ (D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973}), которые характеризуют наличие в полимерной цепи изотактических последовательностей звеньев пропилена длиной соответственно более 11–13, 13–15 и 3–5 мономерных единиц [4, 5].

Спектры ЯМР ^{13}C растворов полимеров (5%) в *о*-дихлорбензоле записывали на приборе "Bruker

Таблица 1. Полимеризация олефинов на ПМК-2/МАО (продолжительность полимеризации 60 мин)

Мономер	$T_{пол}$, °C	Концентрация мономера, моль/л	Ti × 10^5, моли	Мольное соотношение Al : Ti	Выход полимера		
					г	кг/моль Ti	кг/моль Ti моль мономера/л
Пропилен	50	11.2	3.2	134	21.0	630	53.4
	50	11.2	3.6	504	10.0	280	25.0
	50	11.2	4.8	65	15.3	320	28.6
	70	11.4	2.8	128	12.4	442	39.5
	40	10.0	4.3	114	18.9	435	38.9
Этилен	50	0.45	4.6	107	6.7	145	322.2
	50	0.44	4.3	317	10.3	244	554.5
Гексен-1*	20	8.0	4.0	120	5.0	12.5	–
Децен-1*	20	5.3	6.0	76	7.0	12.0	–

* Продолжительность полимеризации 6 суток.

AVANCE-400" (частота 100.613 МГц) при 99°C. Отнесение сигналов в области метильных групп основано на литературных данных [6–9]. Из спектров ЯМР ^{13}C полимерных образцов находили содержание стерических пентад и гептад.

Температуру плавления $T_{пл}$ и теплоту плавления $\Delta H_{пл}$ полимеров определяли методом ДСК на анализаторе DSC-7 фирмы "Perkin-Elmer" для образцов массой 3–8 мг при скорости сканирования 10 град/мин.

Рентгеновские спектры полимеров снимали на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град (2θ)/мин). Степень кристалличности χ образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности.

Гель-хроматограммы образцов полимеров получали на хроматографе "Waters GPCV-2000" с использованием PLgel колонки в 1,2,4-трихлорбензоле при 135°C. Среднюю ММ рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с помощью ПС-стандартов.

Деформационно-прочностные свойства полимеров исследовали при 20°C на машине "Instron 1122" [1]. Для характеристики эластичных свойств материала использовали величину остаточного удлинения $\varepsilon_{300} = (L_1 - L_0) \times 100/L_{300}$ (%), где L_1 – длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 300%, L_0 – длина исходного образца, L_{300} – деформация растяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции полимеризации и свойства полимеров

Несколько проведенных нами предварительных экспериментов показали, что сам по себе комплекс I в сочетании с МАО не является катализатором полимеризации олефинов. Как описано в экспериментальной части, чистый комплекс I был получен после отделения LiCl от ПМК-1, упаривания органического слоя и перекристаллизации комплекса из толуола. Чистый комплекс I в сочетании с МАО не проявил никакой активности в полимеризации пропилена. Однако после добавления к смеси I и МАО свежего LiCl, приготовленного взаимодействием бутиллития с хлористым водородом, полимеризация пропилена происходила, хотя выход ПП (~2.5 кг/моль Ti моль C_3H_6/л в жидком пропилене при 50°C) был в ~3 раза ниже выхода полимера, синтезированного на суспензии ПМК-1.

Эти результаты показывают, что LiCl, образующийся при синтезе ПМК-1, – не просто нейтральный побочный продукт сооответствующей реакции, а активный компонент катализатора. Можно предположить, что LiCl, как и $MgCl_2$ в ПМК-2, выполняет роль носителя комплекса I. В таком случае катализаторы ПМК-1 и ПМК-2 можно рассматривать как комплекс I, нанесенный на LiCl и $MgCl_2$ соответственно.

Для выяснения природы ПМК-1 И ПМК-2 была исследована их активность в реакциях полимеризации пропилена и этилена, а также проведено сравнение молекулярно-массовых и структурных характеристик синтезированных полимеров.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании активности катализатора ПМК-2 в реакциях полимеризации олефинов. Их сравнение с результатами, опубликованными ранее для ПМК-1 [1, 2], показывает, что активность ПМК-2 в полимеризации пропилена существенно выше активности ПМК-1. Выход ПП, полученного на этих катализаторах при 50°C и соотношении [Al] : [Ti] ≅ 100, отличался более чем в 6 раз и составлял соответ-

ственно 53.4 и 8.3 кг/моль Ti моль C_3H_6/л. Изменение соотношения [Al] : [Ti] приводило к снижению активности ПМК-2. Выход полимера при [Al] : [Ti] = 504 уменьшался до 25 кг/моль Ti моль C_3H_6/л, а при [Al] : [Ti] = 65 – до 28 кг/моль Ti моль C_3H_6/л. Таким образом, соотношение [Al] : [Ti] ≅ 100 является оптимальным для данной каталитической системы. В то же время при полимеризации пропилена на ПМК-1 изменение соотношения [Al]:[Ti] более чем в 10 раз (от 90 до 940) практически не влияло на активность катализатора.

Полимеризация пропилена на ПМК-1 всегда сопровождается образованием олигомеров пропилена, что очень затрудняет кинетическое исследование этих реакций [1]. В случае полимеризации на ПМК-2 олигомеры не образуются. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации пропилена $k_{эф}$ от времени на ПМК-2 при разной температуре приведена на рис. 1а. Видно, что несмотря на нестационарный характер полимеризации в начале реакции катализатор остается активным в течение достаточно длительного времени. При 50°C значение $k_{эф}$ уменьшалось в течение 60 мин всего в 2.3 раза, от 43.6 до 18.5 л/моль Ti мин, при 40°C – от 26 до 15.2 (в 1.7 раза), при 70°C нестационарный характер более выражен.

Активность ПМК-2 в реакциях полимеризации этилена тоже существенно выше, чем в случае ПМК-1. В отличие от полимеризации пропилена рост соотношения [Al] : [Ti] приводил к повышению активности катализатора: выход ПЭ при увеличении [Al]:[Ti] от 107 до 317 возрастал от 322.2 до 554.5 кг/моль Ti моль C_2H_4/л. Кинетические данные показывают, что активные центры ПМК-2, на которых полимеризуется этилен, очень нестабильны (рис. 1б).

Молекулярно-массовые и структурные характеристики полимеров приведены в табл. 2. Оказалось, что ММ образцов ПП, полученных на ПМК-2, существенно ниже ММ полимеров, синтезированных в присутствии ПМК-1. Так, M_w соответствующих образцов, полученных в одинаковых условиях (50°C, [Al]:[Ti] ≅ 100, жидкий мономер), равна 167.2 × 10^3 и 474.0 × 10^3. Все исследованные полимеры имеют широкое ММР, свидетельствующее о неоднородности активных

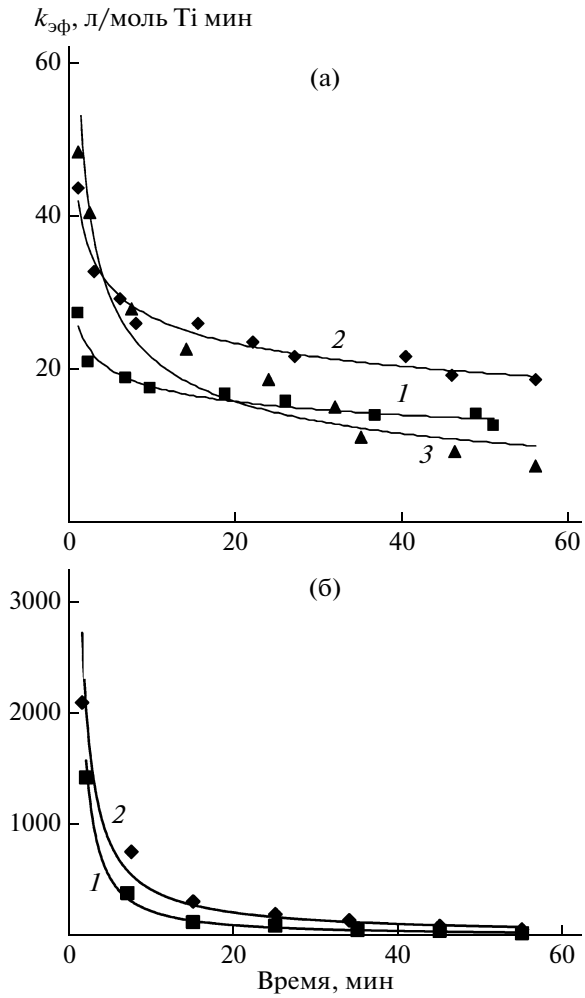


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена (а) и этилена (б) на каталитической системе ПМК-2/МАО. а: $T_{пол}$ = 40 (*1*), 50 (*2*) и 70° C (*3*); Al : Ti ≅ 100; б: Al : Ti = 110 (*1*) и 317 (*2*), $T_{пол}$ = 50°C.

Таблица 2. Молекулярно-массовые, структурные и теплофизические характеристики полимеров

Полимер	$T_{пол}$, °C	Мольное соотношение Al : Ti	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[mmmm], %	D_{998}/D_{973}	D_{841}/D_{973}	$T^*_{пл}$, °C	$\Delta H^*_{пл}$, Дж/г	χ, %
ПП	40	134	254.5	89.7	34.4	0.46	0.27	154	32.5	8
	50	504	167.2	12.6	31.4	0.44	0.24	154	25	9
	50	65	131.2	13.6	32.0	0.53	0.33	155	25	7
	50	128	213.1	12.0		0.44	0.25	153.5	38	9
	70	114	238.7	28.1	39.6	0.54	0.37	155	38	11
ПЭ	50	107						140.5	185	32

* Определяли по второму пику плавлению.

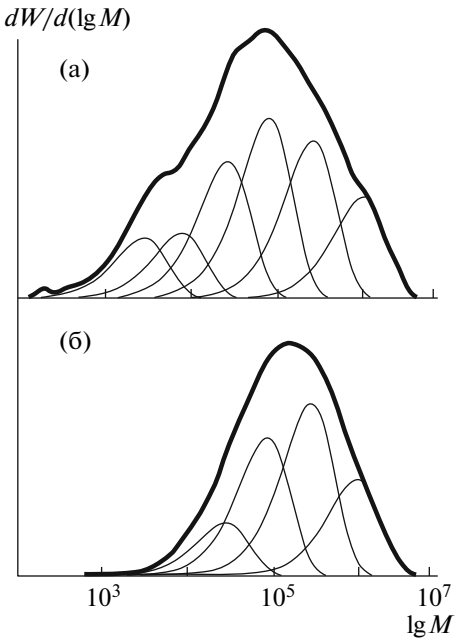


Рис. 2. Разделение на компоненты Флори кривых ГПХ полипропилена, полученного на системе ПМК-2/МАО при 70°С (а), и его кристаллической фракции, не растворимой в кипящем гептане (содержание 39%) (б).

центров этих катализаторов по кинетическим параметрам.

На рис. 2 представлены кривые ГПХ нефракционированного полимера, синтезированного на ПМК-2 при 70°С, и его кристаллической фракции, не растворимой в кипящем гептане, а также разделение обеих кривых ГПХ на компоненты Флори [10]. Параметры этих компонентов представлены в табл. 3. Каждый компонент Флори характеризуется значением $M_w/M_n = 2.0$ [10; 11, ch. 6]. Видно, что и нефракционированный полимер, и его кристаллическую фракцию можно описать набором одних и тех же основных компонентов Флори, но в разных пропорциях. В кристаллической фракции намного выше содержание высокомолекулярных полимеров, соответствующих компонентам V и VI, и практически отсутствуют низкомолекулярные, относящиеся к компонентам I и II. Анализ кривых ГПХ образцов ПП и их фракций, синтезированных на ПМК-2 при 40 и 50°С, дал подобные результаты.

Таблица 3. Разделение на компоненты Флори кривых ГПХ образца ПП, полученного на системе ПМК-2/МАО при 70°С, и его кристаллической фракции, не растворимой в кипящем гептане

Компонент Флори	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание, %	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание, %
	нефракционированный полимер*		кристаллическая фракция**	
I	2.9	8.6		
II	8.1	9.3	~8.0	~1
III	27.6	19.5	27.5	11.4
IV	83.3	25.6	83.2	29.8
V	274.0	22.5	276.6	37.0
VI	1044.8	14.4	935.8	20.7

* $M_w = 243.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 21.1$.

** $M_w = 321.1 \times 10^3$; $M_w/M_n = 6.7$.

При увеличении соотношения [Al] : [Ti] молекулярная масса всех исследованных образцов ПП понижается (табл. 2) за счет уменьшения содержания высокомолекулярных компонентов. Влияние МАО на ММ полимеров объясняется присутствием в растворе МАО примеси $AlMe_3$, который является активным агентом передачи цепи [12,13].

Природа неоднородности активных центров ПП, синтезированного на ПМК-1, подробно исследована в работе [2]. Было показано, что наряду с неоднородностью по кинетическим параметрам имеет место и неоднородность по стереоспецифичности. В ИК-спектре ПП помимо полос 998 и 841 $см^{-1}$, характеризующих длинные изотактические последовательности, присутствует полоса 865 $см^{-1}$, свойственная длинным синдиотактическим последовательностям, а на рентгеновской дифрактограмме наблюдается слабый рефлекс при $2\theta = 12.3$ град, который соответствует кристаллическому синдиотактическому ПП. Таким образом, хотя большая часть центров ПМК-1 производит высокомолекулярный изотактический полимер с $T_{пл} \geq 150$°С, на других центрах образуются синдиотактический и атактический ПП. По данным ИК-спектроскопии и РСА, в полимерном продукте, синтезированном на ПМК-2, кристаллический синдиотактический ПП присутствует в очень малом количестве. Полимер представляет собой низкокристаллический изотактический ПП с $T_{пл} \sim 153$°С.

Деформационно-прочностные характеристики полученных образцов ПП и ПЭ (табл. 4) аналогичны характеристикам полимеров, синтези-

Таблица 4. Деформационно-прочностные характеристики ПП и ПЭ, полученных на системе ПМК-2/МАО

Полимер	E, МПа	$\sigma_т$, МПа	$\varepsilon_т$, %	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$\varepsilon_{ост}$, %
ПП	15	3	48	5	660	40
ПЭ	660	20	9	23	7	–

рованных на ПМК-1 [1]. ПП является эластомерным материалом ($\varepsilon_{ост}$ = 40%) с достаточно высокой $T_{пл}$ = 154–155°C (табл. 2). Получение термопластичного эластомера путем полимеризации одного мономера (пропилена) имеет очевидные преимущества по сравнению с реакциями сополимеризации, которые обычно используют для этой цели. ПЭ представляет собой сверхвысокомолекулярный полимер ($M > 10^6$) с относительно высокой $T_{пл} \sim 140$°C. Образец хрупко разрушается до начала пластического течения, предел текучести отсутствует.

Катализатор ПМК-2 был также использован для полимеризации гексена-1 и децена-1. Эти реакции проводили в массе при 20°C в течение 6 суток. Выход полигексена-1 и полидецена-1 составил соответственно 12.5 и 12 кг/моль Ti. Полимеры представляют собой высокомолекулярные аморфные продукты. Величина M_η полигексена-1 и полидецена-1 равна 455×10^3 и 1450×10^3 соответственно.

Стереоконтроль в реакциях полимеризации пропилена

На рис. 3 показаны спектры ЯМР ^{13}C трех образцов ПП в области сигналов метильных групп от 19 до 22 м.д. Рисунок 3а представляет собой спектр изотактического ПП ([mmmm] = 0.91), полученного на типичной изоспецифической металлоценовой системе $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$/МАО при 50°C и [Al] : [Zr] ~ 10000. Основные стерические ошибки в этом полимере – пентады mmmr, mmrr и mrrm в соотношении ~2 : 2 : 1, что характерно для энантиоморфного механизма стерического контроля [10]. Этот механизм описывает реакции полимеризации, в которой каждая случайная стерическая ошибка в реакции роста цепи сразу же исправляется в следующей стадии:

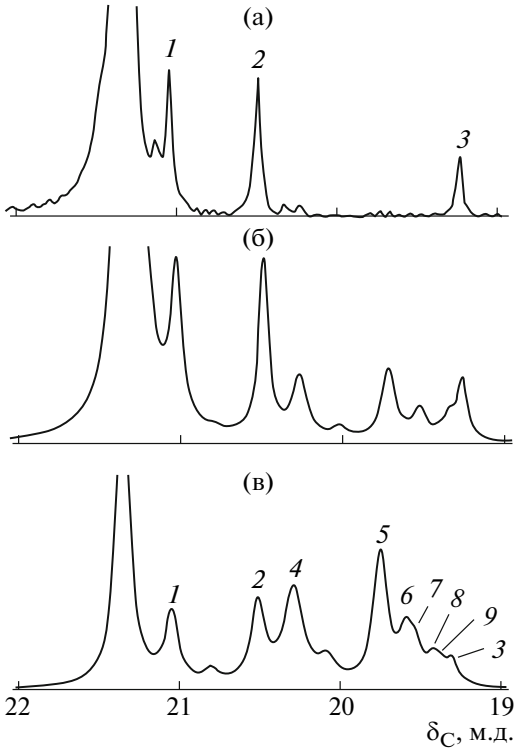
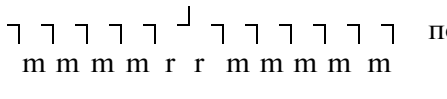
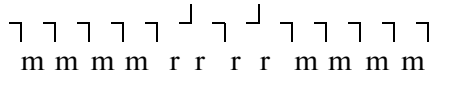


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C (область сигналов метильных групп) образцов ПП: а – спектр изотактического ПП, полученного в присутствии металлоценовой системы $Me_2SiInd_2ZrCl_2$/МАО; б, в – спектры не растворимой в кипящем гептане изотактической фракции ПП, синтезированного на системах ПМК-2/МАО при 70°C (б) и ПМК-1/МАО при 50°C (в). Отнесение сигналов стерических ошибок: *1* – mmmr, *2* – mmrr, *3* – mmrrmm, *4* – mmrm+ rrmr, *5* – rrrr, *6* – rmrrrr, *7* – mmrrrr, *8* – rmrrrrmr, *9* – mmrrmr.



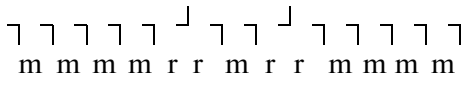
последовательность {1}

На рис. 3в представлен спектр кристаллической фракции образца ПП, полученного на ПМК-1 при 50°C. Спектр содержит интенсивный сигнал изотактических пентад ([mmmm] ~ 0.95), а также сигналы пентад mmmr и mmrr. [1, 2]. Однако сигнал пентад mrrm, характерный для последовательности {1}, является очень слабым. Главные пентады и гептады, характеризующие стерические ошибки в данном полимере, были ранее [2] отнесены к двум стереопоследовательностям, которые присутствуют примерно в равной пропорции:



последовательность {2}

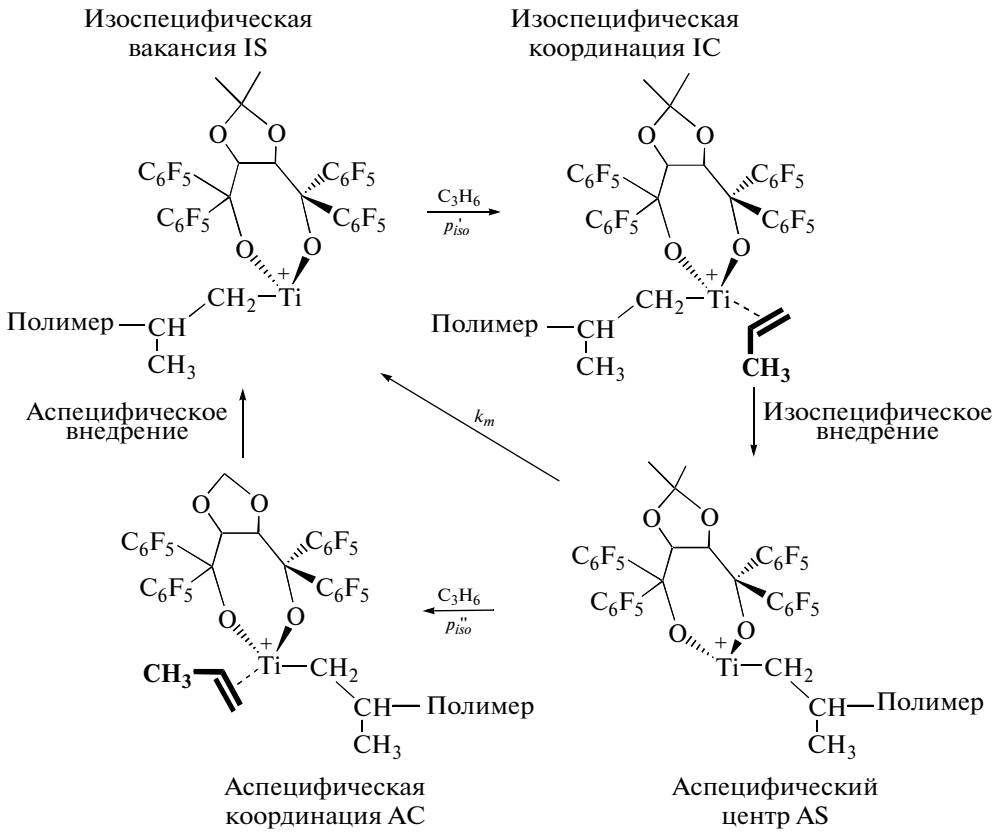
и



последовательность {3}

В этом спектре, как и в спектрах других образцов ПП, синтезированных на ПМК-1, присутствуют также сигналы rrrr длинных синдиотактических последовательностей, которые образуются на других типах активных центров (см. ниже).

Ранее [2] мы предложили механизм стереоконтроля полимеризации α-олефинов, который объясняет появление всех наблюдаемых стерических ошибок в полимерных фракциях, образующихся на наиболее стереоспецифических центрах ПМК-1:



Механизм основан на анализе данных ЯМР ^{13}C для наиболее стереорегулярных фракций ПП (рис.3) и представляет собой модификацию механизма полимеризации пропилена в присутствии бис-металлоценовых комплексов C_1-симметрии [9, 14].

Гипотетический изоспецифический активный центр на основе комплекса I имеет положительный заряд на атоме Ti и две стерически неэквивалентные вакансии для координации мономера: высоко изоспецифическую (**IS**) и практически аспецифическую (**AS**). Эти вакансии отличаются своей стереоселективной способностью, которую характеризует вероятность координации мономера, приводящая к мезо-соединению двух мономерных единиц в полимерной цепи (образованию изотактической диады m) или к рацемическому соединению (образованию синдиотактической диады r). Вероятность мезо-соединения для IS и AS – p'_{iso} и p''_{iso}, а вероятность рацемического соединения соответственно $1 - p'_{iso}$ и $1 - p''_{iso}$. Поскольку вакансия IS является высокоизоселективной, а вакансия AS слабо стереоселективной, $p'_{iso} \approx 1$, в то время как $p''_{iso} \cong 0.5$.

Растущая полимерная цепь может перемещаться от одной вакансии на другую двумя способами.

1. Миграционное внедрение координированной молекулы пропилена в связь Ti–C: IC ⟶ AS и AC ⟶ IS. Это две обычные реакции роста цепи на металлоценовых катализаторах, принятые в большинстве полимеризационных механизмов, обсуждаемых в литературе [11]. Если активный центр имеет C_2-симметрию, вакансии IS и AS являются идентичными и одинаково высоко изоселективными ($p'_{iso} = p''_{iso} \leq 1$). В данном случае миграция цепи не влияет на стереоспецифичность катализатора. Такая ситуация типична для полимеризации пропилена на различных мостичных металлоценовых комплексах. Случайные ошибки при стереоселективной координации приводят к изолированным стерическим ошибкам в поли-

Таблица 5. Распределение стерических пентад и гептад в кристаллических (не растворимых в кипящем гептане) фракциях ПП, полученного на системе ПМК-2/МАО при разной температуре*

Последовательность	Сигнал ЯМР ^{13}C, м.д	Содержание, %		
		40°C	50°C	70°C
mmmm	21.30	78.3	79.1	79.4
mmmr	21.03	5.9	7.3	5.8
rmmr	20.79	1.0	~0.4	~0.1
mmrr	20.50	5.6	6.2	6.3
mrmm + rrmr	20.28	4.2	2.8	3.4
mrmr	20.08	~0.4	~0.3	~0.5
mmrrrr	19.55	1.5	~0.7	1.3
rmrrmr	19.42	~0.1	~0.1	~0.2
mmrrmr	19.37	~0.7	~0.5	~0.7
mmrrmm	19.30	2.2	2.6	2.2

* Площадь под сигналами дана как процентное содержание от суммы всех площадей после вычитания площадей пентады rrrr и гептады rmrrrr.

мерной цепи и к последовательностям {1} (рис. 3а).

2. Миграция цепи на активном центре от AS к IS, т.е. возвращение вакансии в исходное положение – мономолекулярная реакция AS $-(k_m) \longrightarrow$ IS с константой скорости роста k_m. Если $k_m \gg k_p c_{мон}$, аспецифическая координация АС практически никогда не реализуется. Эта стереокинетическая схема описывает стандартный механизм полимеризации α-олефинов на гетерогенных и нанесенных катализаторах Циглера–Натта.

Кинетический механизм, представленный на схеме, объясняет образование стереопоследовательностей {2} и {3} в ПП (рис. 3в). Объяснение основано на двух предположениях: а) центр AS является полностью аспецифическим, $p''_{iso} \approx 1 - p''_{iso}$, т.е. образует мезо- и рацемические диады примерно с равной вероятностью; б) если происходит пропуск стадии миграции цепи и молекула пропилена координируется на AS, а затем внедряется в растущую цепь аспецифически, этот пропуск может приводить к одному или двум последующим пропускам стадии миграции цепи.

Единичный пропуск стадии миграции цепи с последующим рацемическим присоединением пропиленового звена

$$IS - (C_3H_6,\ p'_{iso}) \longrightarrow IC \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AS - (\text{без миграции цепи}, + C_3H_6,\ 1 - p''_{iso}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AC - (\text{рацемическая координация}) \longrightarrow IS$$

В результате такой стереокинетической последовательности происходит внедрение в полимерную цепь одной мономерной единицы в стерически инвертированной позиции и образуется стереопоследовательность {1}.

Два последовательных пропуска стадии миграции цепи

$$IS - (C_3H_6,\ p'_{iso}) \longrightarrow IC \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AS - (\text{без миграции цепи}, C_3H_6,\ 1 - p''_{iso}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AC - (\text{рацемическая координация}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow IS - (C_3H_6,\ p'_{iso}) \longrightarrow IC \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AS - (\text{без миграции цепи}, C_3H_6,\ 1 - p''_{iso}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AC - (\text{рацемическая координация}) \longrightarrow IS$$

Данная последовательность реакций описывает образование стерической последовательности {2}.

Два пропуска стадии миграции цепи, разделенные единичной миграцией цепи

$$IS - (C_3H_6,\ p'_{iso}) \longrightarrow IC \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AS - (\text{без миграции цепи}, C_3H_6,\ 1 - p''_{iso}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AC\ (\text{рацемическая координация}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow IS - (C_3H_6,\ p'_{iso}) \longrightarrow IC \longrightarrow AS - (k_m) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow IS - (C_3H_6,\ p'_{iso}) \longrightarrow IC \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AS - (\text{без миграции цепи}, C_3H_6,\ 1 - p''_{iso}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AC\ (\text{рацемическая координация}) \longrightarrow IS$$

Эта реакционная схема приводит к образованию стерической последовательности {3}.

Рисунок 3б представляет собой спектр не растворимой в кипящем гептане фракции ПП, полученного на ПМК-2 при 70°C. Видно, что в данном образце все три типа стерических ошибок присутствуют в сравнимых количествах: последовательность {1} такая же, как на рис. 3а, последовательности {2} и {3} – как на рис. 3в. Спектр со-

Таблица 6. Средняя стереорегулярность p_{iso} нерастворимых в кипящем гептане фракций ПП, полученного на системе ПМК-2/МАО, и их температуры плавления

$T_{пол}$, °C	[mmmm], %	p_{iso}	$T_{пл}$, °C (расчет)	([mmmr] + [mmrr])/2	p_{iso}	$T_{пл}$, °C (расчет)
40	78.3	0.952	129.6–130.3	5.9	0.966	~133
50	79.1	0.954	130.8–131.7	6.7	0.961	~130
70	79.4	0.955	131.3–132.2	5.9	0.966	~133

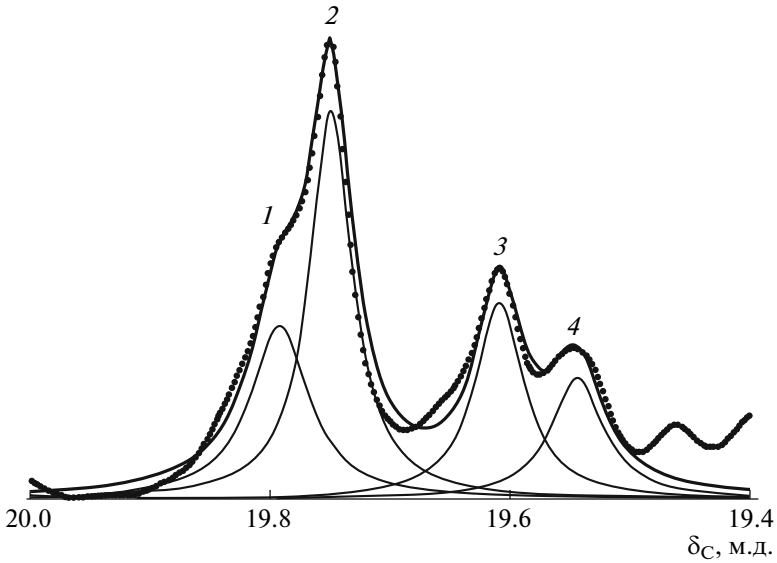


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C (область метильных групп) синдиотактического компонента растворимой в кипящем гептане фракции ПП, синтезированного на системе ПМК-2/МАО при 70°С. Отнесение сигналов: *1* – mrrrrr, *2* – rrrrrr, *3* – rmrrrr, *4* – mmrrrr.

держит и несколько сигналов синдиотактических последовательностей, сигналы различных гептад с центральной пентадой rrrr при ~19.75 м.д. и сигнал гептады rmrrrr при 19.61 м.д. Такие же синдиотактические последовательности присутствуют в спектрах ЯМР ^{13}C всех растворимых в гептане фракций указанных полимеров. По-видимому, небольшое количество синдиотактического компонента в полимерной смеси примерно одинаково распределяется между двумя фракциями. Стерическое описание синдиотактического компонента дано ниже.

В табл. 5 приведены данные о распределении стерических пентад и гептад в нерастворимых фракциях трех полимеров, полученных на катализаторе ПМК-2 при разной температуре.

Из полученных данных были рассчитаны значения средней вероятности изотактического присоединения молекул пропилена p_{iso} для активных центров наиболее высокой изоспецифичности, которые образуют полимерные фракции, не растворимые в кипящем гептане (табл. 6). Расчет осуществляли по уравнениям $[mmmm] = p_{iso}^5 + (1 - p_{iso})^5$ и $[mmmr] = [mmrr] = 2[p_{iso}^4(1 - p_{iso}) + p_{iso}(1 - p_{iso})^4]$ [11, Ch. 3] двумя способами: исходя из содержания доминирующих пентад mmmm и из усредненного относительного содержания двух основных стереоошибок mmmr и mmrr, которые являются характеристичными для всех трех стерических последовательностей {1}, {2} и {3}. Эти расчеты основаны на предположении, что стереоконтроль на изоспецифических центрах сохраняет свою энантиоморфную природу и что разница между реакциями, приводящими к последовательностям {1}, {2} и {3}, заключается только в природе стерических ошибок. Видно, что все три фракции характеризуются относительно высокой, но далеко не предельной вероятностью изотактического присоединения мономерных единиц (значения p_{iso} для высокоизоспецифических центров катализаторов Циглера–Натта находятся в диапазоне 0.98–0.99) и не имеют сильно выраженной температурной зависимости.

Полученные значения p_{iso} были использованы для расчета $T_{пл}$, ожидаемой для не растворимых в кипящем гептане фракций ПП. Предполагается, что все фракции стерически однородны. Расчеты основаны на корреляциях между $T_{пл}$ и параметрами стереорегулярности ПП, полученными из данных ЯМР ^{13}C для различных мостичных металлоценовых катализаторов [15–17]. Если бы все макромолекулы в этих фракциях имели примерно одну и ту же степень изотактичности, их температуры плавления должны были бы находиться в диапазоне 130–133°С, что на ~20°С ниже значений, измеренных экспериментально (табл. 2). Различия между рассчитанными и экспериментальными значениями $T_{пл}$ позволяют заключить, что разные макромолекулы во фракциях, не растворимых в кипящем гептане, имеют различный уровень изотактичности. Полимерные компоненты с наиболее высоким уровнем изотактичности, которые главным образом отвечают за положение пика плавления, плавятся при 154–155°С. Для таких макромолекул значения [mmmm] должны находиться в области 0.93–0.95 [16, 17],

т.е. быть намного выше средних значений [mmmm], представленных в табл. 6.

Синдиотактические компоненты в ПП, синтезированном на катализаторе ПМК-2

Все полимеры, полученные на ПМК-1 и ПМК-2, содержат небольшое количество синдиотактического ПП. На рис. 4 приведена часть спектра ЯМР ^{13}C (от 19.5 до 20.0 м.д.) растворимой в гептане аморфной фракции ПП, синтезированного на катализаторе ПМК-2 при 70°C. В этой спектральной области вклад от сигналов стерических ошибок в изотактических цепях минимален. К синдиотактическим последовательностям со стерическими ошибками: rrrrrr, mrrrrr, и rmrrrr с уверенностью можно отнести три сигнала, которые присутствуют в спектрах всех полимеров, полученных на ПМК-2 и на ПМК-1. Они относятся к дефектным синдиотактическим блокам, представленным последовательностью

r r r r r r m r r r r r

Такой тип стерических ошибок в синдиотактических цепях, когда единичная стереоошибка (образование мезо-диады) исправляется в следующей стадии роста, типичен для механизма стереоконтроля, осуществляемого концом полимерной цепи. Примерную оценку вероятности синдиоприсоединения пропиленовых единиц p_{syndio} в таких цепях можно сделать из соотношений [mrrrrr]/[rrrrrr] или [mmrrrr]/[rrrrrr] [11, Ch. 3]. Расчеты показали, что величина p_{syndio} для синдиоспецифических центров, присутствующих в катализаторе ПМК-2, достаточно низка и слегка уменьшается с увеличением температуры: ~0.82 при 40°C и ~0.77 при 70°C. Низкое значение p_{syndio} объясняет отсутствие примесей синдиотактического кристаллического материала в полимерах, полученных на ПМК-2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из наших результатов следует, что сама по себе комбинация комплекса I и МАО не приводит к образованию активных центров полимеризации олефинов и что последние образуются только в присутствии высокодисперсных LiCl и $MgCl_2$. Эти экспериментальные факты можно объяснить, опираясь на известный механизм образования активных центров из растворимых комплексов переходных металлов [11].

При полимеризации олефинов в присутствии большинства гомогенных катализаторов как металлоценовых, так и постметаллоценовых в качестве сокатализатора обычно используется МАО. При этом МАО выполняет двойную функцию. С одной стороны, МАО (или примесь $AlMe_3$ в МАО) играет роль алкилирующего агента связи переходный металл–галоген в комплексах. В нашем случае

$$\text{(лиганд)}\!<\!TiCl_2 + [Al(CH_3)\!-\!O]_n \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{(лиганд)}\!<\!Ti(CH_3)Cl \text{ или (лиганд)}\!<\!Ti(CH_3)_2 +$$
$$+ [Al(Cl)\!-\!O]\!-\![Al(CH_3)\!-\!O]_{n-1}$$

С другой стороны, МАО, являясь акцептором аниона Cl^- или CH_3^-, превращает алкилированный органометаллический комплекс в катионный центр – активный центр реакций полимеризации, например:

$$\text{(лиганд)}\!<\!Ti(CH_3)_2 + [Al(CH_3)\!-\!O]_n \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{(лиганд)}\!<\!Ti^+\!-\!CH_3 +$$
$$+ [Al^-(CH_3)_2\!-\!O]\!-\![Al(CH_3)\!-\!O]_{n-1}$$

По-видимому, в случае комплекса I механизм образования активных центров отличается. Вероятно, льюсовская кислотность МАО недостаточна, чтобы превратить алкилированный комплекс I в катионный центр. Для этого необходимо присутствие высоко дисперсных LiCl или $MgCl_2$. Поверхность таких кристаллов обладает достаточной кислотностью, чтобы ионизировать алкилированный комплекс I:

$$\text{(лиганд)}\!<\!Ti(CH_3)_2 + [\text{(поверхность)}\cdots Cl_2Mg] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{(лиганд)}\!<\!Ti^+\!-\!CH_3 +$$
$$+ [\text{(поверхность)}\cdots Cl_2Mg\!-\!CH_3]^-$$

Подобные реакции известны для металлоценовых катализаторов [18, 19].

Можно преположить, что катионный алкилированный комплекс (лиганд)$<Ti^+-CH_3$, как и активный центр (лиганд)$<Ti^+-$полимер, образующийся после внедрения молекул олефина в связь Ti^+-C, в отличие от исходного комплекса I прочно связан с отрицательно заряженным противоионом на поверхности кристаллов. Этот механизм позволяет обьяснить процесс образования активных центров. Сам комплекс I не координирован на поверхности кристаллической фазы, и его раствор легко отделяется от кристаллов LiCl и $MgCl_2$. Модельные эксперименты показали, что растворимые продукты реакции комплекса I с МАО, такие как (лиганд)$<Ti(CH_3)_2$, каталитически неактивны. Однако добавка LiCl превращает их в активные центры. Известно, что активность нанесенных катализаторов зависит от степени дисперсности носителей. Она значительно выше, если катализаторы образуются in situ без отделения твердой фазы, как при синтезе ПМК-1 и ПМК-2 (см. экспериментальную часть). Поэтому выход ПП, полученного на катализаторе ПМК-1 (т.е. в присутствии комплекса I, нанесенного на LiCl, образованного in situ), оказался выше выхода полимера, синтезированного с использованием комбинации I, МАО и специально приготовленного LiCl.

Различие в льюисовской кислотности LiCl и $MgCl_2$ обьясняет также тот факт, что хотя в состав ПМК-1 и ПМК-2 входит один и тот же комплекс I с одним и тем же бидентатным лигандом, эти катализаторы существенно отличаются по своим свойствам в полимеризации как пропилена, так и этилена (табл. 1, 2). Катализатор ПМК-2 проявляет большую активность в обеих реакциях и при одних и тех же условиях производит ПП с более низкой ММ.

Оба катализатора имеют широкое распределение активных центров, которое находит свое отражение и в значениях ММ полимерных компонентов, и в их стереорегулярности. Кинетические данные показывают, что различные центры катализатора ПМК-2 имеют различную стабильность, одни центры разлагаются уже через 20–30 мин после начала полимеризации, в то время как другие достаточно стабильны. Этилен полимеризуют в основном кинетически нестабильные центры.

Образцы ПП, полученные на ПМК-1 и ПМК-2, обладают невысокой фракционной изотактичностью. Содержание изотактических пентад mmmm в нефракционированных полимерах составляет всего 30–40%. “Изотактические” (не растворимые в кипящем гептане) фракции указанных полимеров, характеризующие предел стеререгулирующей способности этих катализаторов, содержат три типа стерических ошибок в полимерных цепях, представленных последовательностями {1}, {2} и {3}. Вероятность образования различных ошибок для ПМК-1 и ПМК-2 существенно различается. Отношение последовательностей {1} : : {2} : {3} для ПМК-1 составляет ~1 : 1.8 : 7.7 а для ПМК-2 ~1 : 0.3 : 1.1.

Катализатор ПМК-2 содержит намного меньше синдиотактических центров по сравнению с ПМК-1. Отношение [rrrr] : [mmmm] в спектре ЯМР ^{13}C кристаллической фракции ПП, полученного на ПМЦ-1 при 50°C, равно ~0.4 [2], в то время как в аналогичной фракции ПП, синтезированного на ПМК-2, это отношение составляет всего ~0.02.

Таким образом, результаты кинетических исследований полимеризации пропилена и этилена, а также анализ молекулярно-массовых и структурных характеристик полученных полимеров свидетельствуют в пользу того, что ПМК-1 и ПМК-2 представляют собой нанесенные постметаллоценовые катализаторы, которые отличаются природой носителя: ПМК-1 – комплекс I в комбинации с носителем LiCl, а ПМК-2 – комплекс I в комбинации с носителем $MgCl_2$.

Авторы благодарны К.П. Брылякову за анализ образцов методом спектроскопии ЯМР ^{13}C, Е.О. Перепелицыной – за исследование молекулярно-массовых характеристик полимеров методом ГПХ, П.М. Недорезовой – за образец металлоценового полипропилена, А.Н. Щеголихину – за исследования полимеров методами ДСК и ИК-спектроскопии, Д.П. Шашкину – за съемку рентгеновских дифрактограмм, А.О. Баранову – за исследование деформационно-прочностных свойств полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ришина Л.А., Галашина Н.М., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Булычев Б.М., Белоконь Ю.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 208.
2. *Kissin Y.V., Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.C., Tuskaev V.A.* // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. № 10. P. 2951.
3. *Lygo B.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 4. P. 1389.
4. *Kissin Y.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M.* // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 4. P. 529.
5. *Kissin Y.V., Rishina L.A.* // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 10. P. 757.
6. *Hayashi T., Inoue Y., Chujo R., Asakura T.* // Polymer. 1988. V. 29. № 16. P. 138.
7. *Busico V., Cipullo R., Talarico G., Segre A.L., Chadwick J.C.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4786.
8. *Busico V., Cipullo R., Monaco G., Vacatello M., Segre A.L.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 20. P. 6251.
9. *Busico V., Cipullo R., Monaco G., Talarico G., Vacatello M., Chadwick J.C., Segre A.L., Sudmeijer O.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4173.
10. *Kissin Y.V.* //J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 2. P. 227.
11. *Kissin Y.V.* Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts. Amsterdam: Elsevier, 2008, Ch. 3, 6.
12. *Hagimoto H., Shiono T., Ikeda T.* // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 1. P. 73.
13. *Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Мухина Е.В., Панин А.Н., Перепелицина Е.О., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Булычев Б.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 12. С. 2176.
14. *Bravakis A.M., Bailey L.E., Pigeon M., Collins S.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1000.
15. *De Rosa C., Auriemma F., Di Capua A., Resconi L., Guidotti S., Camurati I., Nifantiev I.E., Laishevtsev I.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 51. P. 17040.
16. *Nifantiev I.E., Laishevtsev I., Ivchenko P.V., Kashulin I.A., Guidotti S., Piemontesi F., Camurati I., Resconi L., Klusener P.A.A., Rijsemus J.J.H., de Kloe K.P., Korndorffer F.M.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 21. P. 2275.
17. *Resconi L., Guidotti S., Camurati I., Frabetti R., Focante F., Nifantiev I.E., Laishevtsev I.P.* // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. № 8. P. 1405.
18. *Hedden D., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 5. P. 1647.
19. *Kissin Y.V., Mink R.I., Brandolini A.J., Nowlin T.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. № 13. P. 3271.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 295–299

КАТАЛИЗ

УДК 541(64+128)

CATALYSIS OF SECONDARY ALCOHOL BLOCKED ISOCYANATE-HYDROXYL TERMINATED POLYBUTADIENE CURE REACTION[1]

© 2011 г. A. M. Issam and G. Sankar

School of Industrial Technology, USM, 11800, Penang, Malaysia

e-mail: issam@usm.my

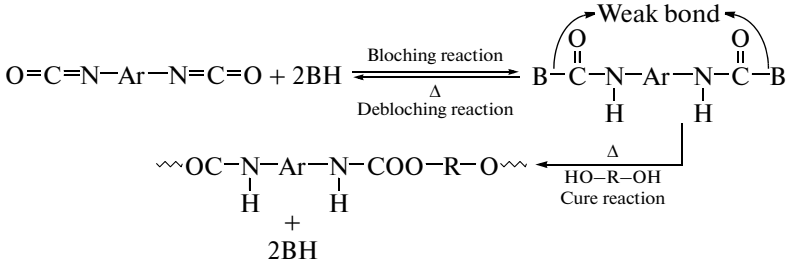
Received March 13, 2010
Revised Manuscript Received July 3, 2010

Abstract—1,3-dichloro-2-propanol-blocked isocyanates based on diisocyanates such as 4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate), and 1,6-diisocyanato hexane were prepared. Catalysis of cure reaction between blocked diisocyanates and hydroxyl-terminated polybutadiene was investigated. Several tertiary amine and organotin catalysts were used. The catalytic activity of amine and organotin compounds was determined from the cure-time results. It was found that the activity of the catalyst depends upon the steric constrain around the catalytic centre. The organotin compounds showed better catalytic activity than the amine catalysts. The synergistic effect of amine and organotin mixed catalysts on the cure reaction was also investigated.

INTRODUCTION

The polybutadiene chain in HTPB gives a higher energy value and good mechanical properties. HTPB is used to bind the fuel and oxidizer into a solid mass for solid rocket motors. Unsaturation in the HTPB backbone is responsive to oxidative cross-linking, thus, together with nitrous oxide as the oxidizer, it is used to power the rocket motor. The very efficient isocyanate-alcohol reaction is used for curing HTPB.

The main problem associated with HTPB is the high reactivity of the primary hydroxyl groups to isocyanate group, and hence suffers from a short pot-life. This problem may be overcome by the use of a blocked polyisocyanate crosslinker instead of isocyanate as such. The concept of blocked isocyanate can be better understood from the Scheme 1.



where BH is the blocking agent.

Scheme 1. Blocked diisocyanate reaction.

Several compounds which contains active hydrogen atom have been reported as blocking agent for isocyanates [1–15] and investigated the effect of the catalysts on the cure reaction between phenol-blocked isocyanate with HTPB [16].

Recently, we have reported thermal dissociation of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates [17] and found that the 1,3-dichloro-2-propanol is potent blocking agent for the isocyanates and hence we intended to study the effect of catalysts on the cure reaction between 1,3-dichloro-2-propanol-blocked isocyanates with HTPB. Several compounds are disclosed as catalysts for the reaction between isocyanates and alcohols [3]. Though, several reports are available on the catalysis of isocyanate-alcohol reaction, the reports on the catalysis of blocked isocyanates-alcohol cure reactions are very meager [16, 18]. The effect of catalyst on the cure reaction of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked isocyanate with HTPB has not been reported. Thus we decided to study the catalytic activity of some amine and tin compounds and synergistic effect of amine and tin mixed compounds on 1,3-dichloro-2-propanol-blocked isocyanate-HTPB cure reaction.

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

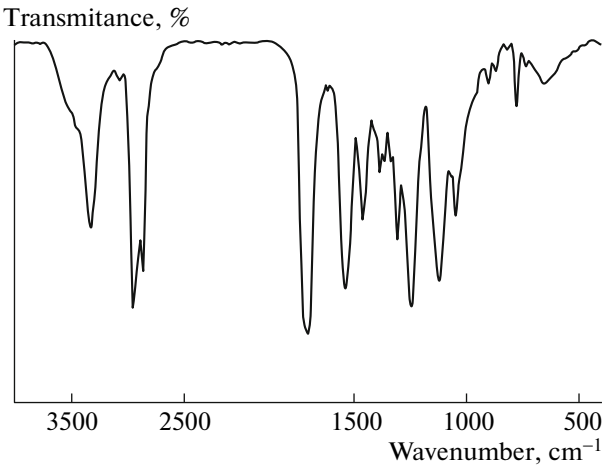


Fig. 1. FTIR spectrum of blocked diisocyanate (BI-1).

EXPERIMENTAL

Materials

The preparative method for 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates were described in our previous report [17]. Hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) (average molecular weight = 2500) obtained from Sigma Aldrich was used after drying for 2 h at 80°C *in vacuo*. Dibutyltindilaurate (DBTDL) (Aldrich), dibutyltindiacetate (DBTDA) (Aldrich), stannous-2-ethylhexanoate (T"EH) (Aldrich), diethylcyclohexylamine (DECHA) (Sigma), tributylamine (Fluka), and 1,4-diazobicyclo(2,2,2)octane (DABCO) (Sigma) were used as received.

Cure-Time Studies

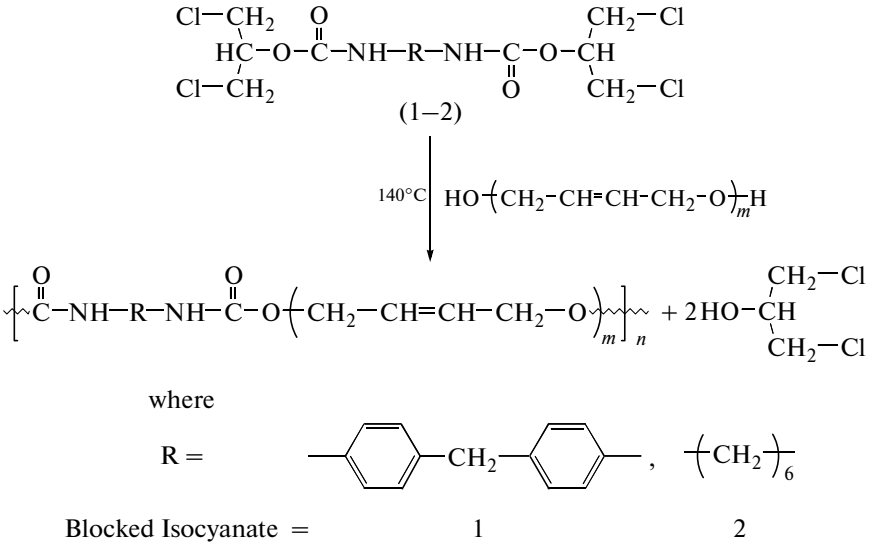
In a typical experiment, 2.5 g (0.002 equiv.) of HTPB was taken in a beaker with 30 mm diameter. To this, 0.002 equiv of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanate and 2×10^{-4} moles of catalysts were added and mixed thoroughly. Then, the beakers were placed in an air-circulated oven maintained at 150°C. The beakers were inverted at a regular time intervals to observe the flow behavior of the mixture. The time at which the mixture ceased to flow was taken as the cure-time. A duplicate experiment was conducted for each blocked polyisocyanate to ensure the accuracy of the data collected.

Viscosity

The relative viscosities (η_r) of the cured polymers were measured at a concentration of 0.1 g/dl in toluene at 30°C using an Ubbelohde viscometer.

RESULTS AND DISCUSSION

1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates were prepared according to our reported procedure [17] and the FT-IR spectrum in Fig. 1 shows the absorption bands of –NH and –CO at 3338 cm^{-1} and 1712 cm^{-1}, respectively, confirmed the urethane linkage. The cure reaction of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates with HTPB is explained in Scheme 2.



Scheme 2. Cure Reaction of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates (BI-1 and BI-2) with HTPB.

This cure reaction is catalyzed by two types of catalysts. The first type consists of three tertiary amines and the second type consists of three organotin compounds. Cure-time recorded for different amine catalyzed reactions are given in Table 1. Among three amines tried, DABCO showed highest catalytic activ-

Table 1. Tertiary amine catalyzed of cure reaction of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates (BI-1 and BI-2) with HTPB at 140°C

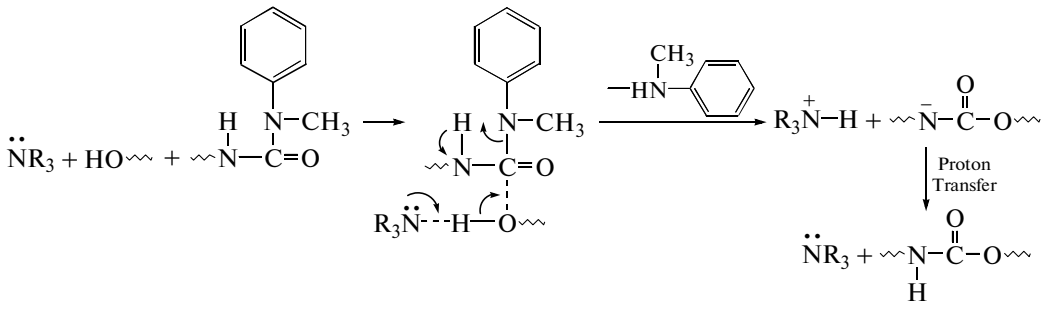
Catalyst [2×10^{-4} M]	Blocked diisocyanate	Cure time, minutes	η_r
Nil	BI-1	300	1.54
Nil	BI-2	530	1.45
DABCO	BI-1	120	1.42
	BI-2	260	1.56
DECHA	BI-1	275	1.44
	BI-2	445	1.47
Tributylamine	BI-1	395	1.44
	BI-2	480	1.54

Table 2. Organotin catalyzeds of cure reaction of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates (BI-2 and BI-2) with HTPB at 140°C

Catalyst [2×10^{-4} M]	Blocked diisocyanate	Cure time, minutes	η_r
DBTDL	BI-1	100	1.42
	BI-2	175	1.56
DBTDA	BI-1	165	1.44
	BI-2	255	1.47
Stannous-2-ethyl-hexanoate	BI-1	220	1.44
	BI-2	350	1.54

ity. Considering a series containing DABCO, DECHA, and tributyl amine the catalytic activity decreases with respect to increase in steric hindrance at the catalytic center. The lowest catalytic activity of DECHA and tributyl amine are due to low basicity of nitrogen atom.

Tertiary amine may abstract a proton from urethane –NH or from –OH of HTPB. Since oxygen is more electronegative than nitrogen, the –OH proton is easily removable compared to –NH proton. Also, there is an association of urethane groups of blocked isocyanate via intramolecular hydrogen bonding of the proton of –NH moiety with the oxygen atom of C=O moiety [17]. Thus, abstraction of a proton from –OH group of HTPB by tertiary amine is more favorable compared to abstraction from –NH group. Subsequently, the alkoxide anion formed will interact with blocked isocyanate group. Accordingly, it is believed that the cure reaction proceeds through addition-elimination mechanism and the proposed mechanism is given in Scheme 3.



Scheme 3. Possible mechanism for amine catalyzed cure reaction of blocked diisocyanate with polyol.

According to this mechanism, the greater activity of DABCO is attributed to its less sterically hindered structures, making nitrogen more accessible to abstract the proton from hydroxyl group. The nitrogen atom is highly inaccessible in the tributylamine and hence showed very little catalytic activity.

Cure-time recorded 1,3-dichloro-2-propanol-blocked diisocyanates with HTPB catalyzed by different organotin compounds are also given in Table 2. It is found that the catalytic activity decreases in the following order: DBTDL > DBTDA > stannous-2-ethyl-hexanoate.

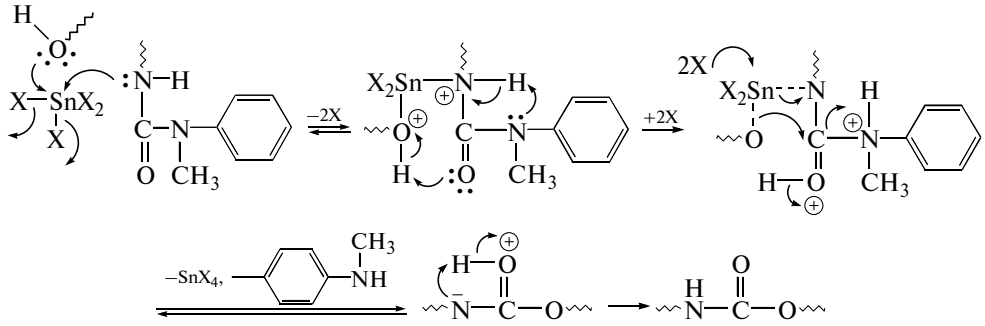
The mechanism may involve the formation of a ternary complex through interaction between Sn, oxygen of alcohol and nitrogen of urethane–NH group. Formation of such a ternary complex in urethane formation reaction has already been described by few researchers [19, 20]. In the present study, this type of interaction leads to regeneration of catalyst and blocking agent. The cure-time results obtained are consistent with the mechanism given in Scheme 4.

Table 3. Synergistic effect of amine and tin catalysts on the cure reaction of blocked diisocyanate (BI-2) with HTPB at 140°C

Amine catalyst [2×10^{-4} M]	Tin catalyst [2×10^{-4} M]	Cure time, minutes	η_r
DABCO	DBTDL	35	1.49
DECHA	DBTDL	50	1.48
Tributylamine	DBTDL	70	1.47
DABCO	DBTDA	40	1.48
DECHA	DBTDA	65	1.48
Tributylamine	DBTDA	80	1.48
DABCO	Stannous-2-ethylhexanoate	70	1.48
DECHA	Stannous-2-ethylhexanoate	95	1.49
Tributylamine	Stannous-2-ethylhexanoate	135	1.49

Table 4. Synergistic effect of amine and tin catalysts on the cure reaction blocked diisocyanate (BI-1) with HTPB at 140°C

Amine catalyst [2×10^{-4} M]	Tin catalyst [2×10^{-4} M]	Cure time, minutes	η_r
DABCO	DBTDL	25	1.45
DECHA	DBTDL	45	1.40
Tributylamine	DBTDL	60	1.45
DABCO	DBTDA	30	1.40
DECHA	DBTDA	45	1.45
Tributylamine	DBTDA	60	1.46
DABCO	Stannous-2-ethylhexanoate	60	1.40
DECHA	Stannous-2-ethylhexanoate	85	1.45
Tributylamine	Stannous-2-ethylhexanoate	120	1.40



Scheme 4. Possible mechanism for organo-tin catalyzed cure reaction of blocked diisocyanate with polyol.

During the course of the reaction, the acetate anion in DBTDA and laureate anion in DBTDL are replaced by the oxygen of HTPB and nitrogen of blocked isocyanate moiety. Since laureate anion is better leaving group than the acetate anion due to structural reasons, the laureate anion is easily replaceable and hence showed higher catalytic activity than DBTDA. The lower activity of stannous-2-ethylhexanoate than of DBTDA and DBTDL may be due to more electronegative character of the Sn^{2+} ion than the Sn^{4+} ion.

Researchers showed that tertiary amines and tin carboxylates are synergistic in the urethane formation reaction [12, 21, 22]. In this present study the mixed catalysts, in equimolar concentration, showed a synergistic effect, and the results are given in Table 3 and Table 4. It was found that the time taken for cure process employed with amine and tin mixed compounds are lower than the time taken with any one of the indi-

vidual compounds (Table 1 and Table 2). Tributylamine is found to be not much inefficient; however, when used in combination with tin compounds, it exhibited significant catalytic activity. Among several combinations tried, the DABCO/DBTDL combination showed the highest catalytic activity. In this case fully cured product was obtained 20 and 35 minutes for blocked diisocynate 1 and blocked diisocyanate 2, respectively. This low cure time is very attractive in industrial point of view. More studies are needed to understand the mechanism of cure reaction catalyzed by these mixed catalysts.

The relative viscosities (η_r) of the cured polymer obtained by the uncatalyzed and catalyzed reactions were determined by the use of an Ubbelohde viscometer to ensure the constancy of the cure reaction. It was found that the values of η_r are identical, confirming a uniform cure reaction in all the experiments.

CONCLUSIONS

Catalysis of 1,3-dichloro-2-propanol-blocked polyisocyanate-HTPB cure reaction was studied. The cure-times were determined at 140°C and were reported. Compare to amine the organotin catalysts found to be better caltaysts. Blocked diisocyanate based on MDI shows good curing than the blocked diisocynate based on HDI. DABCO/DBTDL mixed catalyst system was very efficient for the cure reaction due to synergistic effect.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank USM for the financial assistance.

REFERENCES

1. R. M. Muthiah, V. N. Krishnamurthy, and B. R. Gupta, J. Appl. Polym. Sci. **44**, 2043 (1992).
2. H. L. Schreuder-Gibson, Rubber World (November, p-34 1990).
3. D. A. Wicks and Z. W. Wicks, Jr. Prog. Org. Coat. **36**, 148 (1999).
4. D. A. Wicks and Z. W. Wicks, Jr. Prog. Org. Coat. **41**, 1 (2001).
5. Z. W. Wicks, Jr. Prog. Org. Coat. **3**, 73 (1975).
6. Z. W. Wicks, Jr. Prog. Org. Coat. **9**, 3 (1981).
7. T. J. Loontjens, Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. **41**, 3198 (2003).
8. K. S. Ho and L. W. J. Chen, J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. **35**, 1703 (1997).
9. A. Muehlebach, J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. **32**, 753 (1994).
10. H. Kothandaraman and R. Thangavel, J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. **31**, 2653 (1993).
11. P. Michaud and Y. Camberlin, J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. **25**, 1717 (1987).
12. H. Kothandaraman and A. Sultan Nasar, Polymer **34,** 610 (1993).
13. H. Kothandaraman, A. Sultan Nasar, and R. Kamal Lakshmi, J. Appl. Polym. Sci. **53**, 31 (1994).
14. H. Kothandaraman and A. Sultan Nasar, J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. **A32, 5,** 1009 (1995).
15. H. Kothandaraman and A. Sultan Nasar, J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. **A32, 5,** 1017 (1995).
16. H. Kothandaraman, A. Sultan Nasar, and K. R. Suresh, J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. **A33, 6,** 833 (1996).
17. Gvoindarajan Sankar and A. Sultan Nasar, J. Polym. Sci: Part. A: Polym. Chem. **45**, 1557 (2007).
18. D. Katsamberis and S. P. Pappas, J. Appl. Polym. Sci. **41**, 2059 (1990).
19. K. Wongkamolsesh and J. E. Kresta, ACS Symposium Series **270**, 111 (1985).
20. Shan-Guo Luo, Hui-Min Tan, Jian-Guo Zhang, Yi-Jie Wu, Feng-Kui Pei, and Xiang-Hong Meng, J. Appl. Polym. Sci. **48**, 1217 (1997).
21. H. W. Wolf, Urethane Foam Bulletin, E. I. du Pont de Nemours & Co., 1960.
22. I. S. Bechara, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. **172**, 393 (1981).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 300–306

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547(39+298)

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДАК/$FeCl_3$/N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД[1]

© 2011 г. С. А. Булгакова*, Е. С. Тумакова*, А. В. Жижикина*, С. Д. Зайцев, Л. В. Курушина**, Ю. Д. Семчиков****

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5
***Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.
Принята в печать 01.09.2010 г.

Исследована контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата, 2-этоксиэтилметакрилата и *трет*-бутилметакрилата методом псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии каталитической системы ДАК/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$/N, N-диметилформамид. Для всех изученных систем скорость реакции по концентрации мономера имеет первый порядок, среднечисловая ММ полимеров линейно растет с увеличением конверсии, а значения коэффициента полидисперсности ниже 1.6. Скорость полимеризации понижается в ряду 2-этоксиэтилметакрилат > метилметакрилат > *трет*-бутилметакрилат. Наличие ω-концевых атомов хлора в макромолекулах полимеров подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^{1}H и блок-сополимеризацией метилметакрилата с макроинициатором на основе полиэтоксиэтилметакрилата.

ВВЕДЕНИЕ

Псевдоживая радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) является одним из наиболее доступных и удобных методов получения узкодисперсных полимеров. Обнаруженная возможность проведения этого процесса в отсутствие лиганда упрощает рецептуру традиционной каталитической системы [1], открывая широкие перспективы ее практического применения. В классическом варианте полимеризации с переносом атома инициирующая система включает органический галоид (например, хлортриметилсилан [2], фенилэтилбромид [3–5], метил-2-бромопропионат [3], этил-2-бромизобутират [6], CCl_4 [7, 8]), переходный металл в низшей степени окисления Mt^n (Cu(I) [5, 9–12], Fe(II) [4, 8, 13], Ni(II) [14], Rh(I) [7], Ru(II) [15]) и лиганд (трифенилфосфин [8, 16], 2,2'-бипиридин (**БП**) [3, 17], N,N,N',N',N''-пентаметилдиэтилентетрамин [18]). В 1995 г. в работе [19] был предложен альтернативный метод проведения полимеризации с переносом атома (Reverse ATRP), в котором вместо органического галоида и металла с пониженной валентностью предлагалось использовать классический радикальный инициатор ДАК (I), $CuCl_2$ ($Mt^{n+1}X_2$) и лиганд (L) – БП. В этом случае органический галоид и металл в низшей степени окисления генерируются in situ:

$$I \longrightarrow 2R^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + Mt^{n+1}X_2L \rightleftharpoons RX + Mt^nXL$$

$$\downarrow +M$$

$$RP_1^{\cdot} + Mt^{n+1}X_2L \rightleftharpoons RP_1X + Mt^nXL$$

Этот процесс подробно изучен на примере таких каталитических систем, как пероксид бензоила/$CuBr_2$/4,4'-ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин [10], ДАК/$FeBr_3$/ониевые соли [6], ДАК/$FeCl_3$/изофталевая кислота [20], 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-этандиол/$FeCl_3$/PPh_3 [21], ДАК/$FeCl_3$/PPh_3 [13, 22] и т.п.

В данной работе исследована возможность осуществления контролируемого синтеза полиметакрилатов различного строения с использованием каталитической системы ДАК/$FeCl_3$ в среде апротонного растворителя ДМФА, выполняющего функцию лиганда.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-97048 р_Поволжье_а) и аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала Высшей школы (2009–2010)" (РНП 2.1.1/1473).

E-mail: sbulg@ichem.unn.ru (Булгакова Светлана Александровна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА сушили над CaH_2 и очищали перекондесацией в вакууме, 2-этоксиэтилметакрилат (**ЭЭМА**) и *трет*-бутилметакрилат (**ТБМА**) фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки. Стирол отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и гидридом кальция и перегоняли под вакуумом, инициатор ДАК очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта. Хлорид железа(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ марки "ч." и 2,2'-БП использовали без дополнительной очистки. Хлорид меди(I) синтезировали из медного купороса и хлорида натрия восстановлением сульфитом натрия в водном растворе. Метанол, этанол, ацетон, ТГФ, ДМФА очищали по стандартным методикам [23].

(Со)полимеризацию всех мономеров проводили в дегазированных на вакуумной установке и затем запаянных ампулах-дилатометрах. Для оценки параметров идеальной реакционной способности ЭЭМА осуществляли его радикальную сополимеризацию со стиролом в массе в присутствии 2×10^{-3} моль/л ДАК при 70°С до начальной конверсии 5%. Состав сополимеров стирола с ЭЭМА определяли методом ИК-спектроскопии по калибровочным смесям полистирол–ПЭЭМА на ИК-Фурье спектрометре "Инфралюм ФТ-801" с программным обеспечением Expert Pro 801. Относительные активности мономеров рассчитывали из кривых состава модифицированным методом прямого поиска Хука–Дживса [24, 25].

Образцы ПММА и ПЭЭМА очищали от остаточного мономера и каталитической системы трехкратным переосаждением из ацетона в смесь метанол–вода (1 : 1), ПТБМА – из ацетона в смесь этанол–вода (1 : 1), сополимеров стирол–ЭЭМА – из метанола в хлороформ и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу. Конверсию мономера оценивали гравиметрически.

Синтез блок-сополимера ПЭЭМА-*блок*-ПММА осуществляли в растворе ДМФА в присутствии [ПЭЭМА] = 5×10^{-3} моль/л, $[CuCl]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л и $[БП]_0 = 1.5 \times 10^{-2}$ моль/л в течение 27 ч при 70°С; конверсия 37%.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ при 40°С по стандартам ПММА на жидкостном хроматографе Prominence LC-20VP "Shimadzu", оборудованном двумя колонками, наполненными стирагелем с размером пор 10^6 и 10^5 Å, и дифференциальным рефрактометром.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе "Bruker" DPX-200 с рабочей частотой 200 МГц в растворе дейтерохлороформа с тетраметилсиланом в качестве внутреннего эталона.

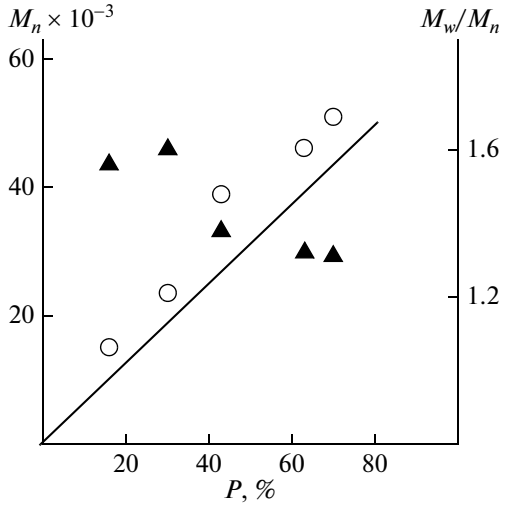


Рис. 1. Зависимость экспериментальных (светлые точки) и теоретических значений M_n (прямая), а также и коэффициента полидисперсности M_w/M_n (темные точки) ПММА от конверсии P при полимеризации ММА. $T = 70$°С, [ДАК] = 1.1×10^{-2} и $[MMA]_0 = 7.02$ моль/л. Здесь и на рис. 2–8 [ДАК] : $[FeCl_3]$: [ДМФА] = 1 : 2 : 286.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [1], что полимеризация ММА при 70°С в присутствии каталитической системы ДАК/$FeCl_3$ в среде ДМФА протекает по псевдоживому механизму без дополнительно введенного лиганда. При этом оказалось, что скорость полимеризации ММА возрастает с увеличением соотношения ДМФА : мономер. Проведенные исследования позволили оптимизировать состав каталитической системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА, при котором наблюдалась наиболее высокая скорость и образовывался полимер с узким ММР. Как видно на рис. 1, экспериментальные значения M_n полимера линейно возрастают с конверсией и незначительно отличаются от теоретических величин (прямая на рис. 1), рассчитанных по формуле

$$M_{n(\text{теор})} = \frac{[M]_0}{[ДАК]_0} M_M P, \qquad (1)$$

где P – конверсия, $[M]_0$ и $[ДАК]_0$ – исходная концентрация мономера и инициатора, M_M – молекулярная масса мономера. Линейный рост M_n и понижение значения коэффициента полидисперсности ПММА с увеличением конверсии (рис. 1) доказывают псевдоживой механизм полимеризации. Об этом же свидетельствуют и данные спектра ЯМР ^1H полиметилметакрилата,

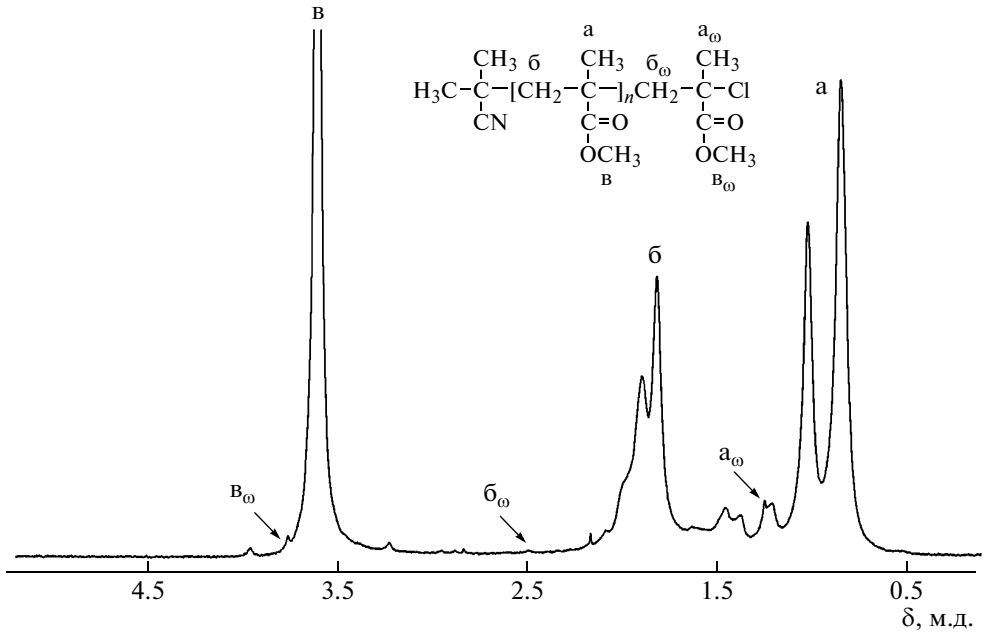


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{1}H полиметилметакрилата (M_n = 51200, M_w/M_n = 1.32), синтезированного в присутствии системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА (1 : 2 : 286). T = 70°C, $[MMA]_0$ = 7.02 моль/л. Пояснения в тексте.

представленного на рис. 2, отчетливо показывающем сдвиги протонов метильной (a_ω), метиленовой ($б_\omega$) и метоксильной ($в_\omega$) групп хлорсодержащего концевого звена ММА, упоминаемые M. Sawamoto [26].

Возможности каталитической системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА в контролируемом синтезе полимеров были продемонстрированы и на примере полимеризации метакрилатов ЭЭМА и ТБМА, которые широко используются в качестве химически усиленных резистов в фотолитографии [27, 28]. При этом одной из задач создания таких резистивных материалов является получение (со)полимеров с низкой ММ и узким ММР в мягких условиях.

Для сопоставления с результатами, описанными выше, полимеризацию ЭЭМА и ТБМА осуществляли в аналогичных условиях, т.е. при мольном соотношении компонентов каталитической системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА = 1 : 2 : 286. Исследования показали, что в обоих случаях процесс протекает в гомогенных условиях и в контролируемом режиме, о чем свидетельствует линейный рост M_n полимеров с конверсией и понижение по ходу полимеризации значения коэффициента полидисперсности M_w/M_n (рис. 3).

При изучении скорости процесса установлено, что для всех систем она характеризуется первым кинетическим порядком по концентрации мономера (рис. 4): зависимость $\ln[M]_0/[M]_t$ от времени линейна ($[M]_0$ и $[M]_t$ – начальная и текущая концентрация мономера) и проходит через начало координат. При этом видно, что скорость полимеризации мономеров понижается в ряду ЭЭМА > ММА > ТБМА. Следует отметить, что константы скорости роста изученных метакрилатов: $k_{р(ЭЭМА)}$ = 700 [29], $k_{р(ММА)}$ = 1050 [30] и $k_{р(ТБМА)}$ = 1520 л моль$^{-1}$ с$^{-1}$ [31] увеличиваются в направлении, противоположном изменению общей скорости процесса.

Скорость процесса полимеризации с переносом атома с учетом равновесия между растущими радикалами и “спящими” макромолекулами:

$$RP_nX + Mt^nXL \underset{k_{деак}}{\overset{k_{ак}}{\rightleftharpoons}} RP_n^{\cdot} + Mt^{n+1}X_2L \quad (k_р, +M)$$

выражается уравнением (2) [32].

$$\upsilon = k_{эф}[P_n^{\cdot}][M] = k_р K_{рав}[I][M]\frac{[Mt^n]}{[Mt^{n+1}]} = k_p \frac{k_{ак}}{k_{деак}}[I][M]\frac{[Mt^n]}{[Mt^{n+1}]}, \quad (2)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости полимеризации, $k_р$ – константа скорости роста цепи, $[P_n]$ – концентрация растущих радикалов, [I] – концентрация инициатора, $[Mt^n]$ и $[Mt^{n+1}]$ – концентрация соли металла в низшей и высшей степени окисления соответственно.

Мы полагаем, что в основе обнаруженной закономерности лежит различие в значениях кон-

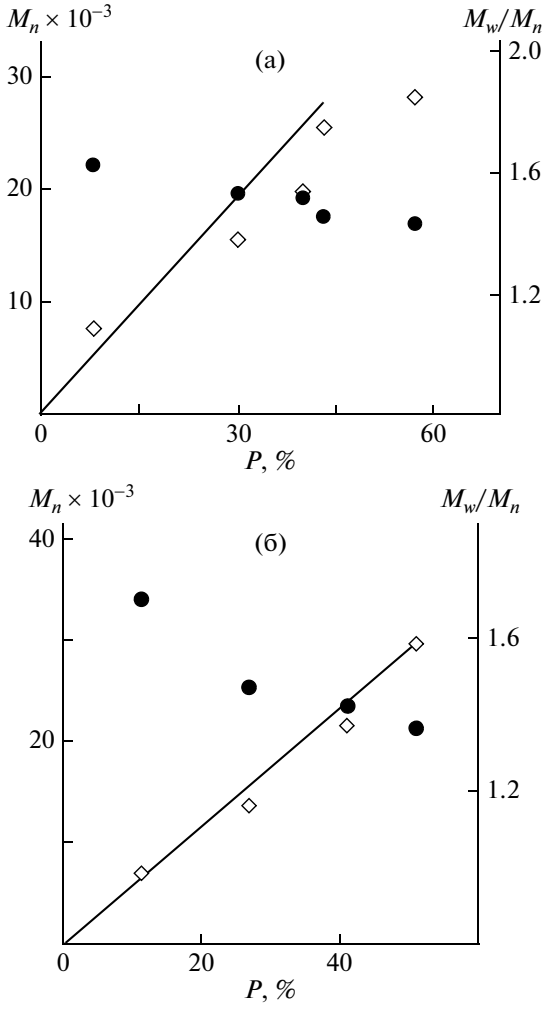


Рис. 3. Зависимость экспериментальных (светлые точки) и теоретических значений M_n (прямая) и индекса полидисперсности M_w/M_n (темные точки) ПЭЭМА (а) и ПТБМА (б) от конверсии P при 70°C. [ДАК] = 1.1×10^{-2}, $[ЭЭМА]_0 = [ТБМА]_0 = 4.6$ моль/л.

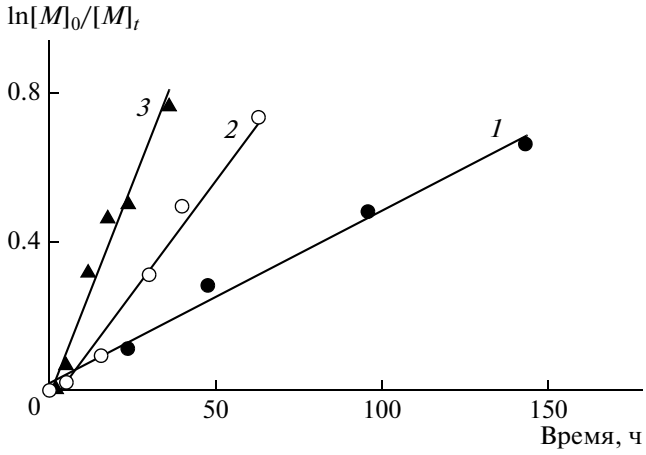


Рис. 4. Зависимости $\ln[M]_0/[M]_t$ от времени полимеризации ТБМА (*1*), ММА (*2*) и ЭЭМА (*3*) при 70°C. $[ТБМА]_0 = [ЭЭМА]_0 = 4.6$, [ММА] = 7.02 моль/л.

станты равновесия $K_{рав} = \dfrac{k_{ак}}{k_{деак}}$, т.е. соотношении констант скорости процессов активации и деактивации в изученных системах. С термодинамической точки зрения возрастание константы равновесия может быть связано либо с большей стабильностью макрорадикала $P_n^{\cdot}$ (низкая величина $k_{деак}$), либо с меньшей энергией связи P_n–Cl (высокое значение $k_{ак}$). Направление этих эффектов качественно можно оценить в рамках схемы "Q–e" Алфрея–Прайса с позиции влияния заместителей. Очевидно, что первая константа ($k_{деак}$), определяющаяся резонансной стабилизацией радикалов, в ряду изученных мономеров мало зависит от природы заместителя в эфирной группе метакрилата, в то время как вторая константа напрямую связана с полярными эффектами заместителей. Действительно, в концевом фрагменте C–Cl "спящих" макромолекул атом углерода имеет частичный положительный заряд за счет смещения электронной плотности к атому галогена. Тогда заместители с электроноакцепторными свойствами будут дополнительно увеличивать положительный заряд на этом атоме и ослаблять связь C–Cl, т.е. способствовать возрастанию константы скорости активации $k_{ак}$. Для сравнения полярных эффектов необходимые значения параметров e ММА и ТБМА найдены в справочной литературе: $e_{ММА} = 0.40$, $e_{ТБМА} = -0.35$ [33], а для ЭЭМА параметры идеальной реакционной способности установлены экспериментально. Для этого при сополимеризации ЭЭМА со стиролом были определены относительные активности $r_{ст} = 0.404$ и $r_{ЭЭМА} = 0.490$, на основании которых с использованием справочных величин Q и e стирола [33] рассчитаны параметры Q и e ЭЭМА: $Q = 0.89$, $e = 0.48$. Согласно полярности изученных мономеров положительный заряд на атоме углерода в концевом фрагменте C–Cl "спящих" макромолекул изменяется в ряду ЭЭМА > > ММА > ТБМА. Нетрудно заметить, что он симбатен тенденции понижения кинетической активности мономеров в полимеризации с переносом атома, т.е. скорость процесса тем выше, чем больше акцепторная способность заместителя в молекуле винилового мономера. Полученные результаты согласуются с кинетическими закономерностями традиционной радикальной полимеризации [34], полимеризации с переносом атома замещенных стиролов [32] и псевдоживой радикальной полимеризации с участием нитроксильных радикалов [35]; в соответствующих публикациях отображено, что мономеры с электронодо-

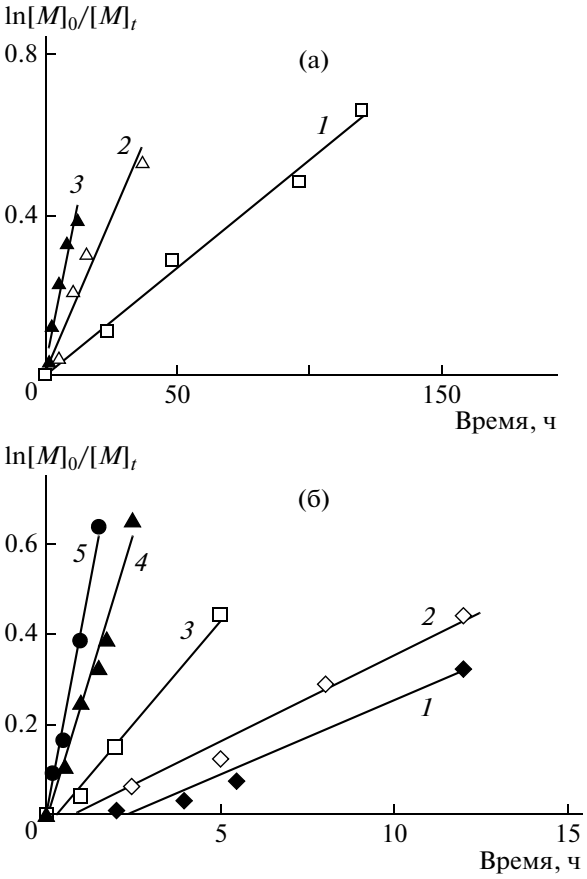


Рис. 5. Зависимость $\ln[M]_0/[M]_t$ от времени полимеризации ТБМА (а) и ЭЭМА (б) при 70 (*1*), 80 (*2*), 90 (*3*), 100 (*4*) и 110°C (*5*). $[ТБМА]_0 = [ЭЭМА]_0 = 4.6$ моль/л.

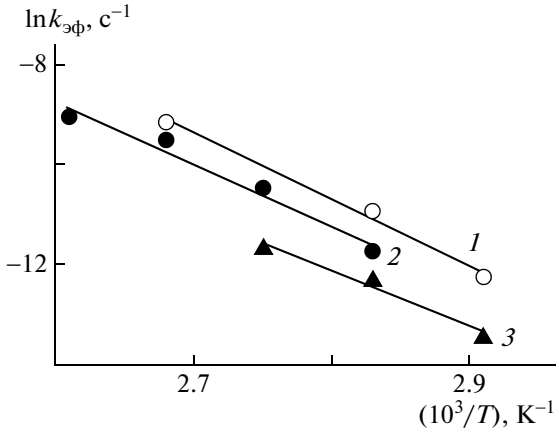


Рис. 6. Температурная зависимость эффективной константы скорости полимеризации в полулогарифмических координатах для ММА (*1*), ЭЭМА (*2*) и ТБМА (*3*). [ДАК] = 0.011, $[ТБМА]_0 = [ЭЭМА]_0 = 4.6$ и $[ММА]_0 = 7.02$ моль/л.

норными заместителями полимеризуются с меньшей скоростью по сравнению с мономерами, имеющими электроноакцепторные заместители.

В поисках оптимальных условий, обеспечивающих наилучший контроль процесса полимеризации с переносом атома, важно исследовать влияние температуры синтеза. В предыдущей работе [1] нами было показано, что при повышении температуры скорость полимеризации ММА в присутствии каталитической системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА увеличивается и сохраняется первый порядок скорости по концентрации мономера. Аналогичные результаты получены для ЭЭМА и ТБМА (рис. 5).

Из полученных данных рассчитаны эффективные константы скорости реакций ($k_{эф} = -d(\ln[M]/dt)$) и построены зависимости в аррениусовых координатах (рис. 6). По этим графикам определена величина эффективной энергии активации $E_{ак}^{эф}$ для полимеризации ММА, ЭЭМА и ТБМА в присутствии каталитической системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА, равная 26.0, 24.5 и 22.0 ккал/моль соответственно. Незначительное различие в полученных значениях, вероятно, связано с близкой реакционной способностью мономеров одного и того же метакрилатного семейства. Аналогичный вывод был сделан в работе [32], где авторы интерпретировали весьма близкие данные по $E_{ак}^{эф}$ в полимеризации с переносом атома замещенных стиролов, ссылаясь на то, что $E_{ак}^{эф}$ не зависит от полярных эффектов заместителей. Полученные нами значения $E_{ак}^{эф}$ довольно близки к имеющимся в литературе данным. В частности, $E_{ак}^{эф} = 24$ ккал/моль при контролируемой полимеризации ММА с участием ДАК/$FeCl_3$/пиромеллитовая кислота в среде ДМФА [36] и 28.4 ккал/моль в присутствии $FeBr_3$/2-бромизобутират/2-(дифенилфосфино)пиридин [37]. Это подтверждает, что в нашем случае ДМФА является активным компонентом каталитической системы, выполняющим функцию лиганда.

Для изученных систем с повышением температуры ММ всех полимеров линейно возрастает с конверсией; это продемонстрировано на примере полимеризации ММА и ТБМА (рис. 7). Значения коэффициента полидисперсности полимеров в изученном интервале температуры практически не изменяются и составляют ~1.6 для ПЭЭМА и 1.4–1.5 для ПММА и ПТБМА.

Самым весомым аргументов в пользу реализации механизма псевдоживой радикальной полимеризации является возможность получения блок-сополимеров. Образующиеся в исследуемых системах полимеры имеют ω-концевые атомы галогена, аналогично ПММА (рис. 2).

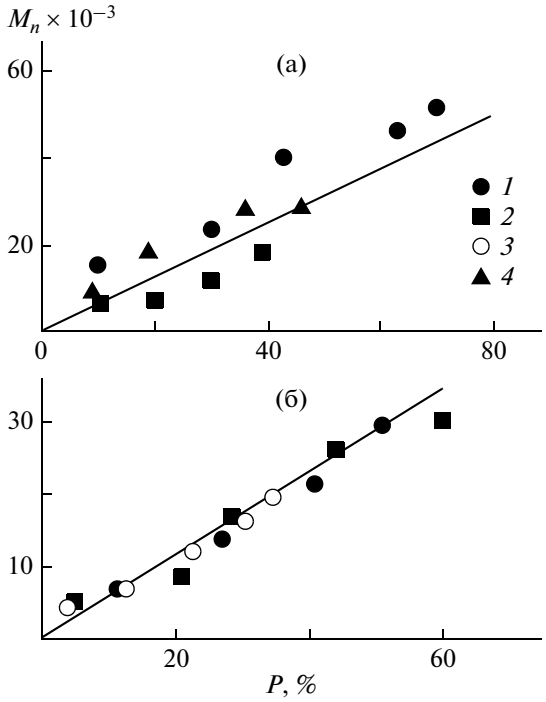


Рис. 7. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПММА (а) и ПТБМА (б) от конверсии при 70 (*1*), 80 (*2*), 100 (*3*) и 90°C (*4*); прямая – теоретические значения M_n. [ДАК] = 0.011, $[ТБМА]_0$ = 4.6, $[ММА]_0$ = 7.02 моль/л.

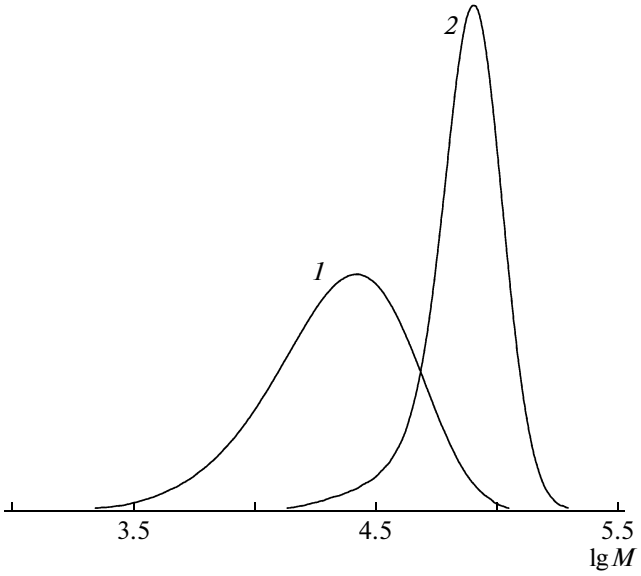


Рис. 8. Хроматограммы ПЭЭМА (*1*) и блок-сополимера ПЭЭМА-*блок*-ПММА (*2*), полученного полимеризацией ММА в присутствии ПЭЭМА в течение 27 ч при 70°C. $[ПЭЭМА]_0 = 5 \times 10^{-3}$, $[CuCl]_0 = 5 \times 10^{-3}$, $[БП]_0 = 1.5 \times 10^{-2}$, $[ДМФА]_0$ = 0.23 моль/л.

ПЭЭМА (M_n = 19800, M_w/M_n = 1.48) был использован в качестве макроинициатора при блок-сополимеризации с ММА. В результате полимеризации в присутствии каталитической системы [CuCl]/[БП] при конверсии 37% получен блок-сополимер ПЭЭМА-*блок*-ПММА со значениями M_n = 71700 и M_w/M_n = 1.12 (рис. 8). Отметим, что "выросший" полимер характеризуется унимодальным ММР и не содержит остатков исходного макроинициатора. Кроме того, обращает на себя внимание факт заметного понижения коэффициента полидисперсности блок-сополимера по сравнению с исходным ПЭЭМА.

Таким образом, при использовании предложенной нами системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА реализуется механизм псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома галогена для метакрилатов различного химического строения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата, этоксиэтилметакрилата и *трет*-бутилметакрилата с переносом атома в присутствии каталитической системы [ДАК]/[$FeCl_3$]/[ДМФА] в интервале температуры 70–110°C. Доказательством контролируемого характера полимеризации являются линейный рост M_n с конверсией, низкие значения коэффициента полидисперсности полимеров (1.3–1.6), первый порядок скорости реакции по мономеру, наличие в полимере ω-концевых атомов хлора и образование узкодисперсного (M_w/M_n = 1.12) блок-сополимера при использовании ПЭЭМА в качестве макроинициатора в полимеризации ММА. Показано, что усиление акцепторных свойств заместителя в эфирной группе метакрилата приводит к увеличению скорости полимеризации. Эффективная энергия активации процессов контролируемой полимеризации изученных метакрилатов в отсутствие лиганда практически не зависит от химического строения мономера и находится в интервале 22–26 ккал/моль, что согласуется с известными литературными данными для полимеризации ММА с участием системы $FeCl_3$/ДАК/лиганд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Булгакова С.А., Тумакова Е.С., Семчиков Ю.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 9. С. 1824.
2. *Li H., Chen S., Zhang X., Lu Y., Hu Y.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 12. P. 2874.
3. *Xia J., Zhung X., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3531.
4. *Matyjaszewski R., Wei M., Xia J., McDermott N.E.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8161.
5. *Xia J., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7692.

6. *Teodorescu M., Gaynor S.G., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2335.
7. *Moineau G., Grane C.l., Dubois Ph., Jérôme R., Teyssie P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 542.
8. *Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4507.
9. *Pascual S., Coutin B., Tardi M., Polton A., Vairon J.P.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 5. P. 1432.
10. *Xia J., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5199.
11. *Matyjaszewski K., Patten T.E., Xia J.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 4. P. 674.
12. *Wang J.-L., Grimaud T., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6507.
13. *Moineau G., Dubois Ph., Jérôme R., Senninger T.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 545.
14. *Grannel C., Dubois P., Jérôme R., Teyssié P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 17. P. 8576.
15. *Ando T., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1070.
16. *Uegaki H., Katani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2249.
17. *Percec V., Kim H.-Y., Barboiu B.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6702.
18. *Liu S., Mishra M.K.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 4. P. 867.
19. *Wang J.-S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7572.
20. *Zhu S., Yan D., Zhang G.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 6. P. 765.
21. *Chen X.-P., Qiu K.-Y.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 8711.
22. *Chen X.-P., Qiu K.-Y.* // Polym. Int. 2000. V. 49. № 11. P. 1529.
23. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Типс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Под ред. А.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
24. *Hooke R., Jeeves T.A.* // J. Assoc. Comp. Mach. 1961. V. 8. № 2. P. 212.
25. *Беганцова Ю.Е., Малышев А.С., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 560.
26. *Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6708.
27. *Булгакова С.А., Джонс М.М., Мазанова Л.М., Лопатин А.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 440.
28. *Kunz R.R., Allen R.D., Hinsberg W.D., Waliraff G.M.* // Proc. SPIE. 1993. V. 1925. P. 167.
29. *Garcia F., Garcia J.M., Rubio F., de La Pena J.L., Guzman J., Riande E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 22. P. 3987.
30. *Beuermann S., Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.F., Russell G.T., Schweer F., van Herk A.M.* // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 5. P. 1545.
31. *Pascal P., Winnik M.A., Napper D.H., Gilbert R.G.* // Makromol. Chem., Rapid Commum. 1993. V. 14. № 3. P. 213.
32. *Qiu J., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5643.
33. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
34. *Mayo F.R., Lewis F.M., Walling C.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 4. P. 1529.
35. *Kazmaier P.M., Daimon K., Georges M.K., Hamer G.K.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 485.
36. *Wang G., Zhu X., Cheng Z., Zhu J.* // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 11. P. 2161.
37. *Xue Z., He D., Noh S.K., Lyoo W.S.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 8. P. 2949.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 307–315

СИНТЕЗ

УДК 541.64:547(241+245)

ОЛИГОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СИЛОКСАНФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ ЭВГЕНОЛЬНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2011 г. В. В. Киреев*, Н. С. Бредов*, Б. М. Прудсков*, Jianxin Mu, Р. С. Борисов***, И. Б. Сокольская****, В. П. Чуев*******

** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
125047 Москва, Миусская пл., 9

*** College of Chemistry of Jilin University*
2699 Qianjin Street Changchun, P.R. China

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

***** Федеральное государственное унитарное предприятие*
Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

****** Закрытое акционерное общество "ВладМиВа"*
308002 Белгород, ул. Мичурина, 39а

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.
Принята в печать 15.09.2010 г.

Каталитическим гидросилилированием эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена моно- и дигидридсилоксанами получены и с использованием спектроскопии ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{29}Si, а также лазерной масс-спектроскопии охарактеризованы не описанные ранее олигомерные и полимерные силоксанфосфазены.

Реакция гидридного присоединения является удобным и эффективным методом синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров различного типа. Несмотря на простоту получения силоксанфосфазенов методом гидросилилирования, сведения о строении и характеристиках указанных соединений в литературе ограничены. В работе [1] упоминается о гидросилилировании моно- и диэвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена в присутствии катализатора Карстеда моно- и дигидридсилоксанами, а также циклическими гидридсилоксанами, однако никаких данных о строении полученных соединений не приведено.

Allcock с сотрудниками [2] проведено гидросилилирование аллилокси-групп циклического и линейного фосфазенов гептаметилтрисилоксаном и диметилэтоксисиланом, представлены результаты исследования соответствующих продуктов методами ГПХ, ДСК, ТГА.

Ряд циклических и высокомолекулярных фосфазенов с аминосилоксановыми группами, молекулярные структуры которых охарактеризованы элементным анализом и спектроскопией ЯМР ^{1}H, синтезирован в работе [3]. Гидросилилированием ряда ненасыщенных соединений циклотрифосфазеном $N_3P_3(OPh)_5NH(CH_2)_3SiMe_2H$, бы-ли получены соединения, содержащие алкокси-, силокси-, глицидил- и ферроценил-радикалы [4].

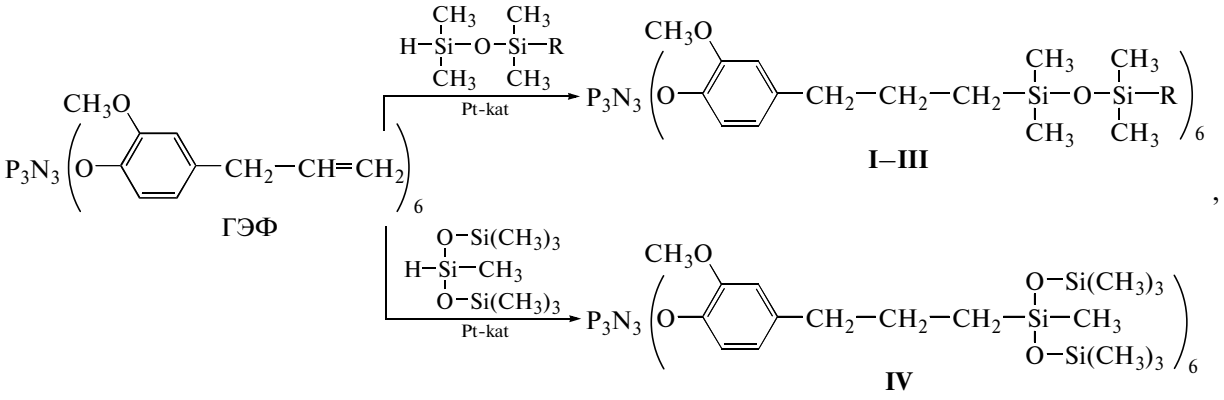
В статье [5] рассмотрено гидросилилирование триэвгеноксипроизводного циклотрифосфазена триэтоксисиланом, однако анализ спектра ЯМР ^{31}P исходного триэвгенольного замещенного вызывает сомнение, так как не соответствует ни нашим данным, ни другим литературным источникам.

Ниже сопоставлены методики синтеза и некоторые свойства олигомерных и полимерных силоксанфосфазенов различного строения, полученных реакцией гидросилилирования эвгенольных циклотрифосфазеновых производных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая схема реакций гидросилилирования гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (**ГЭФ**) представлена ниже.

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).



где R = CH_3 (олигомер I), *н*-C_8H_{17} (II), $CH_2CH_2C_6H_5$ + $CH(CH_3)C_6H_5$ (III).

Гидросилилирование ГЭФ моногидридсилоксанами протекает преимущественно в α-положение двойной связи, о чем свидетельствуют спектры ЯМР ^{1}H (рис. 1а). Значения ММ силоксанфосфазенов, найденные масс-спектрометрически (табл. 1), близки к расчетным, хотя, судя по масс-спектрам MALDI-TOF, полученные соединения не являются чистыми индивидуальными веществами (рис. 2). Несмотря на то, что спектры ЯМР ^{1}H указывают на полное протекание реакции гидросилилирования (в случае олигомеров I–III), на масс-спектрах MALDI-TOF помимо основного продукта присоединения шести силоксановых групп в расчете на шесть аллильных групп ГЭФ присутствуют продукты присоединения четырех и пяти силоксановых групп.

В случае олигомера III продукт пентаприсоединения с $m/z = 2310$ проявляется лишь в незначительном количестве, однако наличие в составе

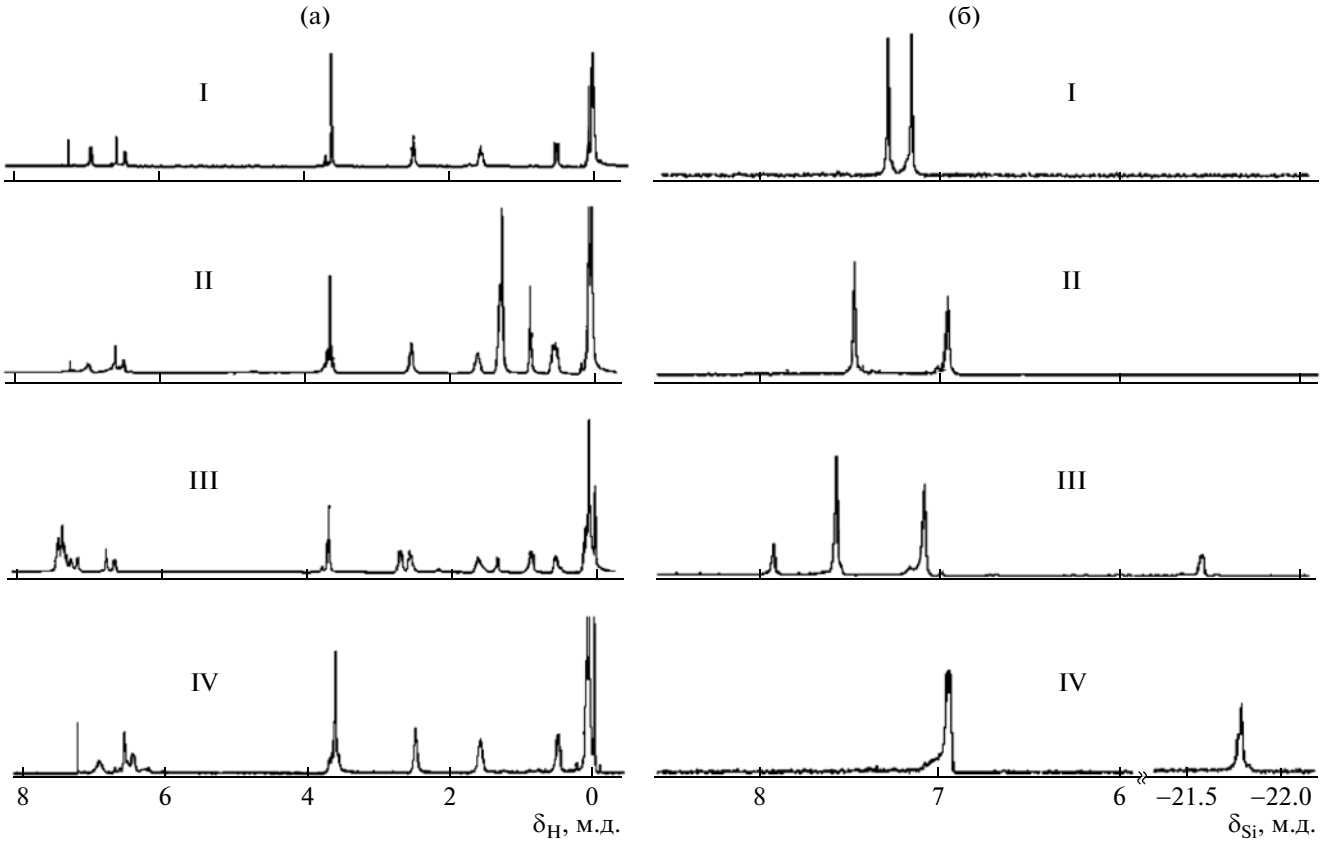


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{1}H (а) и ЯМР ^{29}Si (б) олигомеров I–IV.

Таблица 1. Выход, состав и значения *m/z* олигосилоксанфосфазенов

Олигомер	Выход, %	*m/z**	Найдено, %	
			P	Si
I	95	2003/2001	4.50/4.64	16.40/16.79
II	92	2594/2589	3.55/3.59	12.75/12.97
III	93	2542/2539	3.75/3.81	20.18/20.66
IV	94	2448/2445	3.50/3.65	13.00/13.22

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено. Найденные значения *m/z* соответствуют основному пику продукта гексаприсоединения.

присоединенных к аллильным группам ГЭФ α- и β-изомерных фрагментов априори делает невозможным получить индивидуальное соединение, даже если бы в масс-спектре был только один пик гексаприсоединенного продукта с $m/z = 2448$.

Масс-спектр MALDI-TOF олигомера IV содержит сигналы продуктов присоединения трех, четырех, пяти и шести молекул моногидридтрисилоксана.

Спектры ЯМР ^{31}P олигомеров I–IV представляют системы двух сигналов в области 9.2–9.4 м.д. Предполагается, что силоксановые группы оказывают влияние на фосфазеновый цикл и

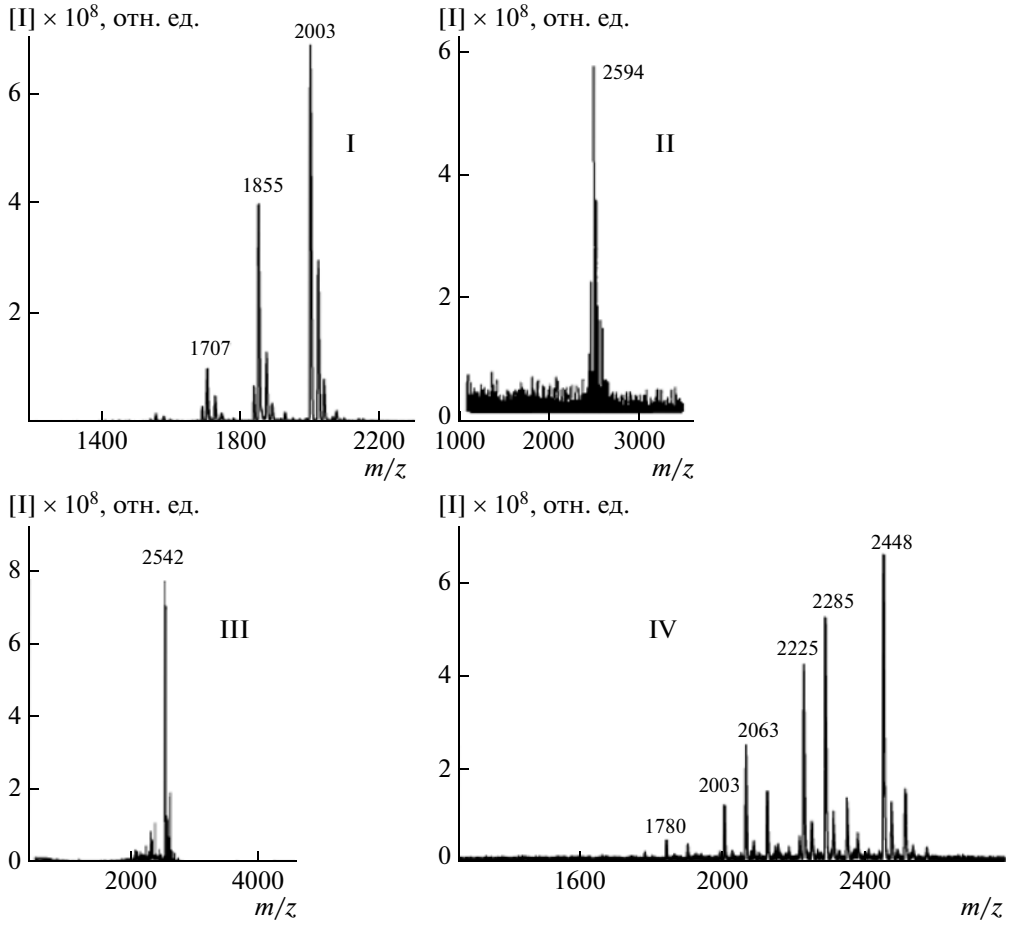


Рис. 2. Масс-спектры MALDI-TOF олигомеров I–IV.

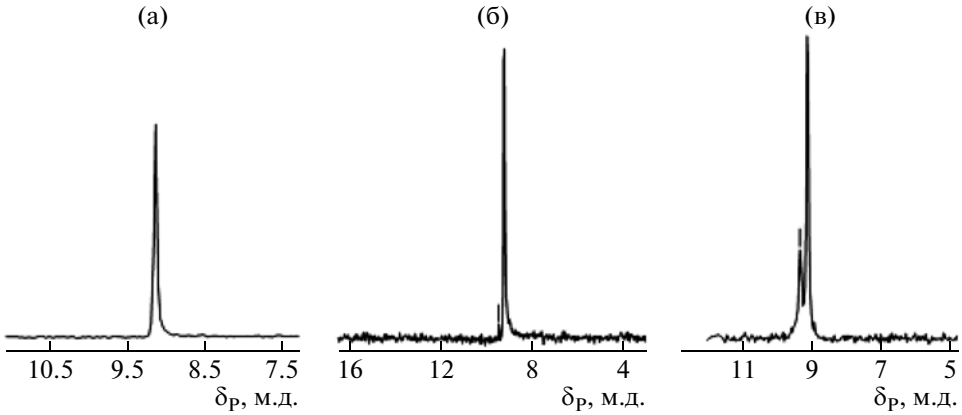


Рис. 3. ЯМР ^{31}P-спектры ГЭФ (а), олигомеров I (б) и IV (в).

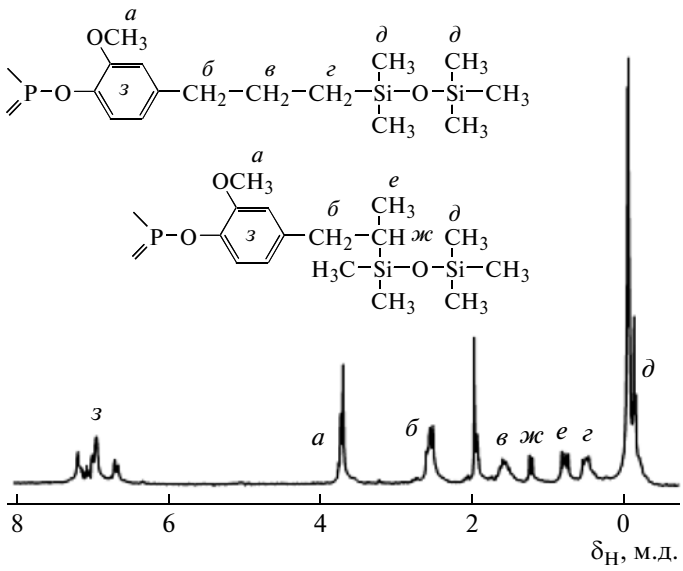
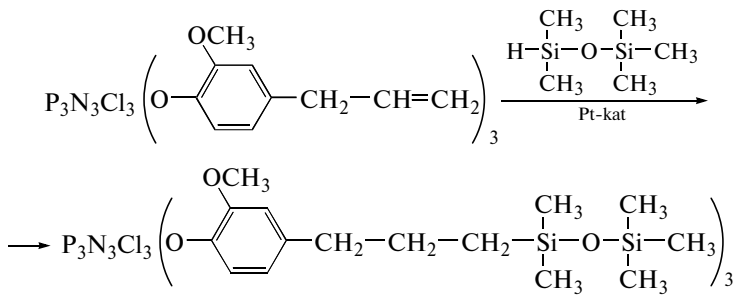


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{1}H продукта гидросилилирования ТЭФ пентаметилдисилоксаном.

способствуют образованию его различных конформаций, относящихся к соответствующим сигналам на спектрах (рис. 3).

Гидросилилирование триэвгенольного производного гексахлорциклотрифосфазена (**ТЭФ**) проводили по следующей схеме:



Гидросилилирование ТЭФ пентаметилдисилоксаном протекает как в α-, так и в β-положения двойной связи аллильной группы в соответствии со спектром ЯМР ^{1}H данного соединения (рис. 4).

Спектр ЯМР ^{31}P продукта присоединения остается без изменений.

Сравнительный анализ кривых ДСК (рис. 5) синтезированных олигомерных силоксанфосфазенов выявил зависимость температур переходов в этих соединениях от размеров и природы присоединенных к аллильным группам ГЭФ силоксановых фрагментов. Наличие двух переходов на кривых ДСК олигомера I при –32 и +65°C позволяет предположить существование в указанном температурном интервале мезоморфного состояния, вероятнее всего, типа пластического кристалла.

Точное отнесение переходов при –32 и +65°C можно будет провести после выделения соединения I в индивидуальном состоянии с учетом значений теплоты каждого из этих переходов.

Олигомер IV обнаруживает только один переход при –15°C, соответствующий размораживанию подвижности трисилоксанового фрагмента.

Что касается соединений с более длинными и объемистыми органическими радикалами $-(CH_2)_7CH_3$ для олигомера II или $PhCH_2C(CH_3)-$ и $PhCH_2CH_2$ – для олигомера III, то на кривых ДСК этих соединений низкотемпературный переход, связанный с размораживанием подвижности силоксановой части молекулы, не наблюдается, чему, видимо, препятствуют указанные объемистые радикалы.

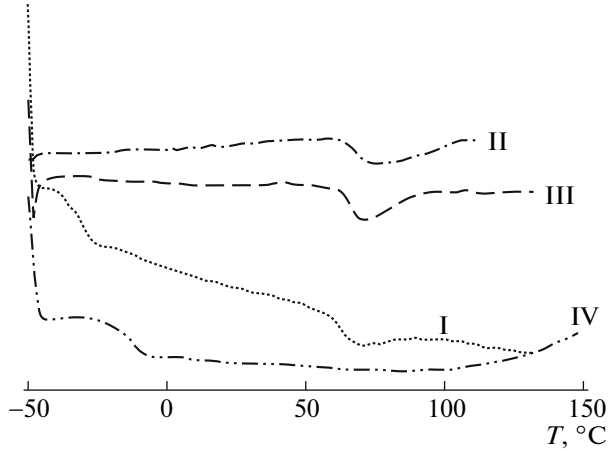
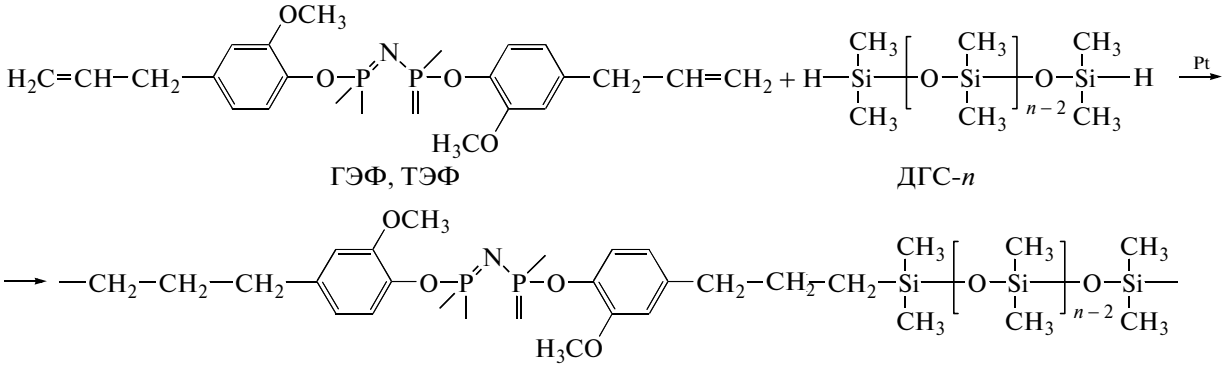


Рис. 5. Кривые ДСК олигомеров I–IV. Скорость нагревания на воздухе 10 град/мин.

Образование олигомерных силоксанфосфазенов на основе гексаэвгенольного производного циклотрифосфазена (ГЭФ) и моногидридсилоксанов показало принципиальную возможность синтеза полимерных силоксанфосфазенов реакцией ГЭФ или ТЭФ с α, ω-дигидридсилоксанами (**ДГС-*n***, где *n* – среднее число атомов кремния в цепи):



При равномольном соотношении ГЭФ и ДГС-*n* образуются нерастворимые трехмерные полисилоксанфосфазены. Продукт присоединения к ГЭФ тетраметилдисилоксана содержит только один сигнал атома кремния с $\delta_{Si} = 8$ м.д., характеризующий группу $-CH_2-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-$. В случае нерастворимого полимера на основе ДГС-8 на твердотельном спектре ЯМР ^{29}Si появляется еще один сигнал с $\delta_{Si} = -21$ м.д., соответствующий атомам кремния в силоксановых связях этого олигомера. Отсутствие сигналов атомов кремния в области $\delta_{Si} = -6...-7$ м.д., характеризующих группы Si–H, свидетельствует о полноте протекания реакции гидросилилирования (рис. 6).

Согласно Флори, при конденсации полифункциональных мономеров A_a и B_b условие гелеобразования определяется выражением

$$\frac{1}{(a-1)(b-1)} \le r \le (a-1)(b-1),$$

где *a* и *b* – количество функциональных групп в мономерах (в случае дигидридсилоксана *a* = 2, ГЭФ *b* = 6), *r* – отношение числа функциональ-

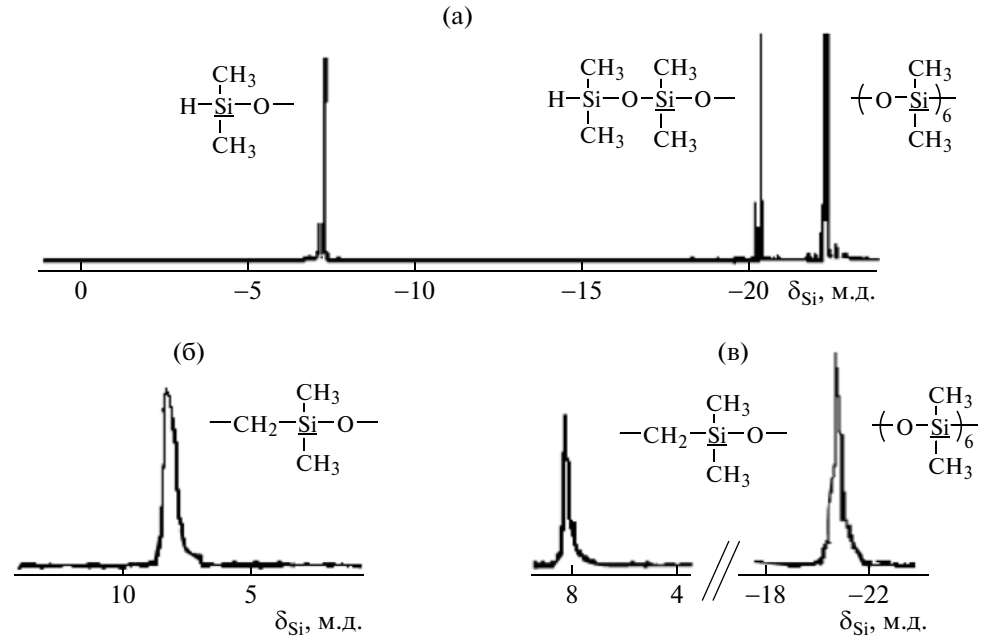


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{29}Si: а – ДГС-8; б, в – твердотельные спектры продуктов реакции ГЭФ с 1,3-дигидридтетраметидисилоксаном (1 : 3) (б) и с ДГС-8 (1 : 1) (в).

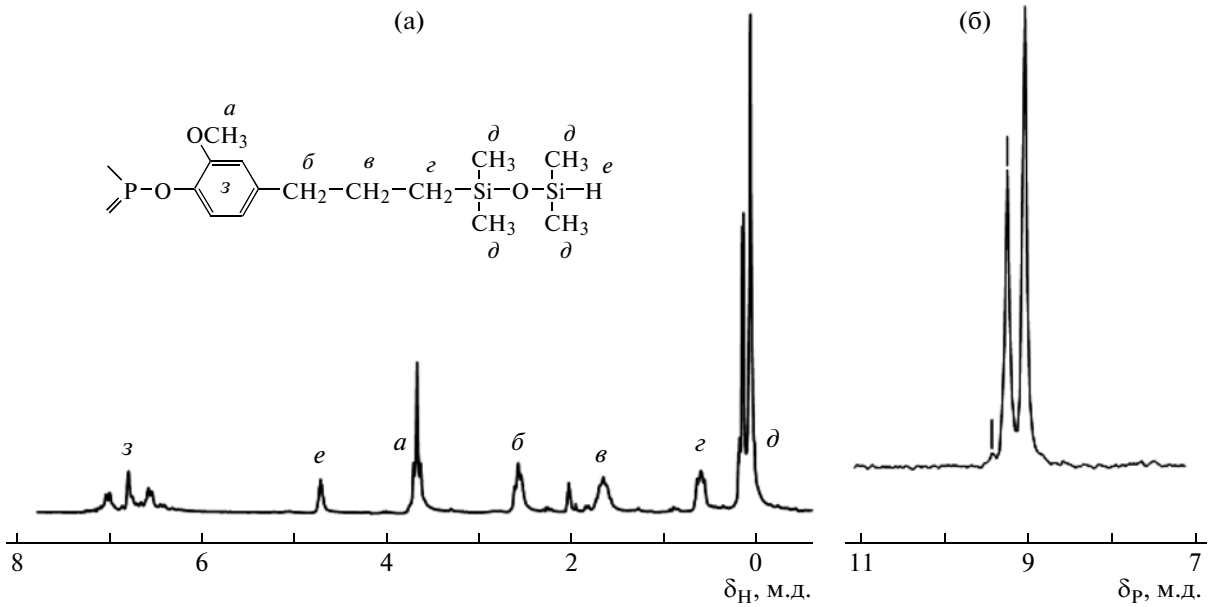


Рис. 7. Спектры ЯМР ^{1}H (а) и ЯМР ^{31}P (б) продукта гидросилилирования ГЭФ тетраметилдисилоксаном при соотношении исходных реагентов 1 : 30.

ных групп в исходной смеси мономеров. Таким образом, теоретически гель будет образовываться, если соотношение молей дисилоксана к ГЭФ будет меньше 15 и больше 0.6.

Для получения силоксанфосфазена, содержащего шесть групп Si–H, проведено гидросилилирование ГЭФ тетраметилдисилоксаном при соотношении исходных реагентов 1 : 30 по методике, описанной ниже. В результате с выходом 93% получен растворимый в органических растворителях жидкий вязкий продукт, на спектре ЯМР ^{1}H которого отсутствуют сигналы протонов аллильных групп (рис. 7а).

Спектр ЯМР ^{31}P этого продукта представляет собой систему трех сигналов со значениями δ_P = = 9.06, 9.27 и 9.45 м.д. (рис. 7б), отвечающими

Таблица 2. Некоторые характеристики полисилоксанфосфазенов на основе ГЭФ и смесей дигидридолигодиметилсилоксана ДГС-8 с моногидридсилоксанами ГМТС или ПМДС*

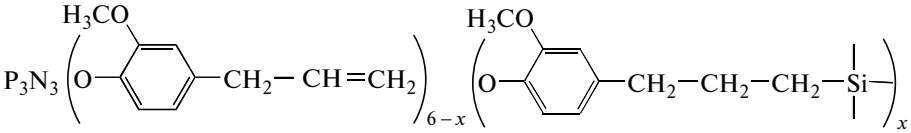
Мольное соотношение ДГС-8 : моногидридсилоксан	$M \times 10^{-3}$		$\frac{M_w}{M_n}$	T_c, °C (ДСК)	$T_{5\%}^{**}$, °C
	M_n	M_w			
ДГС-8 + ГМТС					
1 : 3.5	17	34	2.0	–95	390
1 : 4.0	16	40	2.5	–75	320
1 : 4.2	17	36	2.1	–80	380
ДГС-8 + ПМДС					
1 : 3.5	16	33	2.1	–100	280
1 : 4.0	16	29	1.8	–70	260
1 : 4.2	15	34	2.2	–70	260

* Соотношение аллильных групп в ГЭФ и гидридных групп в исходных моно- и дигидридсилоксанах эквивалентное.
** Температура 5%-ной потери массы при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

различным конформациям фосфазенового кольца.

Для уменьшения вероятности гелеобразования функциональность ГЭФ была понижена присоединением к части его аллильных групп моногидридсилоксанов – пентаметилдисилоксана (**ПМДС**) и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана (**ГМТС**).

Анализ продуктов методом MALDI-TOF показал, что при мольном соотношении ГЭФ : моногидридсилоксан = 1.0 : (3.5–4.2) образуется смесь соединений общей формулы

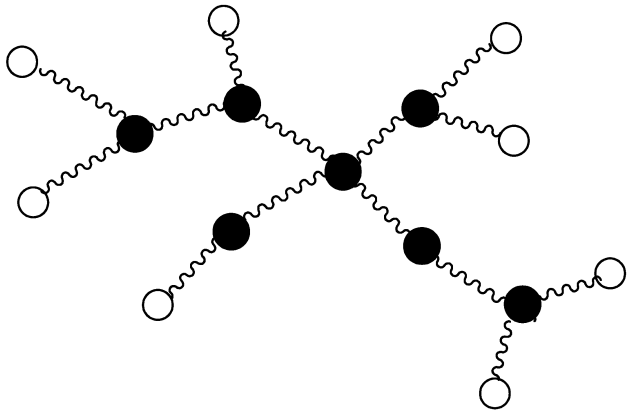


со значением x от 1 до 5.

При синтезе полисилоксанфосфазенов сначала осуществляли присоединение моногидридсилоксанов к ГЭФ в течение 2 ч, затем в реакционную смесь вводили дигидридсилоксан и продолжали процесс еще 8 ч.

Как видно из табл. 2, синтезированные полисилоксанфосфазены в исследованном ряду соотношений гидридсилоксанов имеют значения $M_n = (15–17) \times 10^3$, $M_w = (30–40) \times 10^3$ при наиболее вероятном ММР 1.8–2.5.

Узлами ветвления в полученных полисилоксанфосфазенах служат продукты присоединения к ГЭФ одной, двух и трех молекул моногидридсилоксана, а продукты присоединения четырех молекул моногидридсилоксана будут образовывать линейные фрагменты между узлами сшивки. Соответственно продукты присоединения пяти молекул моногидридсилоксана в свою очередь будут блокировать ветви разветвленных макромолекул. Поэтому с большой долей вероятности синтезированным полимерам можно приписать следующее схематическое строение:



где светлыми кружками показаны фосфазеновые циклы с пятью присоединенными молекулами моногидридсилоксана, а темными – с двумя, тре-

мя и четырьмя молекулами присоединенного моногидридсилоксана.

При средней ММ одного звена такого полимера ~1500 и значениях M_n, приведенных в табл. 2, макромолекулы найденных сверхразветвленных полисилоксанфосфазенов будут содержать в среднем 10–12 фосфазеновых циклов.

По данным дилатометрических измерений синтезированные полисилоксанфосфазены имеют температуры стеклования от –70 до –100°C, соответствующие заторможенной фосфазеновыми циклами подвижности силоксановых фрагментов макромолекул.

Полисилоксанфосфазены представляют интерес как модификаторы полисилоксанов с целью улучшения их когезионных свойств, а также как вулканизаторы ненасыщенных силоксановых каучуков. Они могут быть использованы и в качестве компонентов газоразделительных мембран или как носители лекарственных и биологически активных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистку ГЭФ осуществляли как в работе [6]. Строение ГЭФ подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{31}P, ЯМР ^{1}H, а также масс-спектрометрии MALDI-TOF и рентгенодифракционного анализа.

Синтез ТЭФ

К раствору 3.5 г эвгенола в 60 мл ТГФ при перемешивании и комнатной температуре небольшими порциями вводили 1.9 г тонких пластинок металлического Na. После образования суспензии фенолята к ней добавляли раствор 9.54 г ГХФ в 50 мл ТГФ (мольное соотношение ГХФ : фенолят Na = 1 : 3) и нагревали при 50°C в течение 5 ч. Для удаления NaCl в реакционную смесь вводили избыток дистиллированной воды, образовавшийся на стенках колбы вязкий продукт светло-коричневого цвета растворяли в $CHCl_3$, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили раствор безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт многократно перекристаллизовывали из смеси метиленхлорида и изопропанола (1:20 по объему) и получали белые кристаллы ТЭФ с $T_{пл} = 68 \pm 1$°C, $\delta_P = 18.12$ м.д. Наличие одного сигнала на ЯМР ^{31}P-спектре ТЭФ свидетельствует о непарном расположении арилокси-заместителей, вероятнее всего, в *цис*, *цис*, *цис*-положении. Спектр ЯМР ^{1}H этого соединения полностью соответствует его строению и содержит сигналы δ_H, м.д.: 3.3–3.4 (д, C$\underline{H}_2$– арил), 3.6–3.7 (т, C$\underline{H}_3$O), 5.1 (д, C$\underline{H}_2$=), 5.8–6.0 (м, –C$\underline{H}$=), 6.6–7.0 (м, ароматические протоны).

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали литературным данным [7].

ПМДС – продукт фирмы "Alfa Aesar" с содержанием основного вещества 95%, $T_{кип} = 82$°C; ГМТС – продукт фирмы "Sigma-Aldrich" с содержанием основного вещества 97%, $T_{кип} = 142$°C, $n_d^{25} = 1.382$, $d_4^{20} = 0.819$. Моногидридсилоксаны использовали без очистки, их строение подтверждали спектрами ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{29}Si.

1,3-Дигидридтетраметилдисилоксан – продукт фирмы "Acros Organics", $T_{кип} = 71$°C, $d_4^{20} = 0.7572$, $n_d^{20} = 1.3700$. Октаметилциклотетрасилоксан (D_4) – продукт фирмы "Sigma-Aldrich" с содержанием основного вещества 98%, $T_{кип} = 175.8$°C, $n_d^{20} = 1.3968$, $d_4^{20} = 0.9561$.

н-Октен-1 (продукт квалификации ч., $T_{кип} = 121$°C, $d_4^{25} = 0.715$) и стирол (продукт квалификации ч., $T_{кип} = 145.2$°C, $d_4^{25} = 0.91$) использовали в свежеперегнанном виде.

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-3-октилдисилоксана, смеси 1,1,3,3-тетраметил-3-(β-фенилэтил)дисилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-3-(α-фенилэтил)дисилоксана

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, последовательно вводили 0.2 моля *н*-октена-1 (или стирола), катализатор Карстеда и при перемешивании прикапывали 0.1 моля тетраметилдисилоксана. Далее реакционную смесь выдерживали при температуре 70°C, контролируя ход реакции по содержанию активного водорода, определяемого методом Чугаева–Церевитинова. По завершении процесса избыток *н*-октена-1 (или стирола) отгоняли, к реакционной смеси добавляли эквимолярное количество тетраметилдисилоксана, сульфокатионит КУ-23 и далее перемешивали при комнатной температуре, контролируя содержание продуктов с помощью ГЖХ.

По достижении равновесия проводили фракционную разгонку, выделяя 1,1,3,3-тетраметил-3-октилдисилоксан с выходом 87%, $T_{кип} = 215$°C. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ_H, м.д.: 0.88–0.92 (т, C$\underline{H}_3$–$(CH_2)_6$), 1.29–1.32 (т, CH_3–(C$\underline{H}_2$)$_6$), 0.52–0.57(т, CH_3–$(CH_2)_6$–C$\underline{H}_2$), 0.17–0.18 (д, CH_2–Si(C$\underline{H}_3$)$_2$–O), 0.05–0.09 (м, O–Si(C$\underline{H}_3$)$_2$H), 4.69–4.71 (м, O–Si$(CH_3)_2\underline{H}$). ЯМР ^{29}Si ($CDCl_3$), δ_{Si}, м.д.: 9.72 (C_8H_{17}Si$(CH_3)_2$–O), –7.17 (O–Si$(CH_3)_2$H). Для октильного производного вычислено, %: C 58.46; H 12.26. Найдено, %: C 58.13; H 11.68.

Смесь 1,1,3,3-тетраметил-3-(β-фенилэтил)дисилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-3-(α-фенил-

этил)дисилоксана выделяли отгонкой, отбирая фракции, кипящие в интервале 230–240°C, выход 83%. По данным спектров ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{29}Si содержание 1,1,3,3-тетраметил-3-(β-фенилэтил)дисилоксана в смеси составляет 73%, 1,1,3,3-тетраметил-3-(α-фенилэтил)дисилоксана – 27%. Параметры спектров изомера 1,1,3,3-тетраметил-3-(β-фенилэтил)дисилоксана: ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ_H, м.д.: 2.86–2.90 (Ar–C$\underline{H}_2$–CH_2–Si), 1.12–1.17 (т, Ar–CH_2–C$\underline{H}_2$–Si), 0.40–0.41 (д, CH_2–Si(C$\underline{H}_3$)$_2$–O), 0.30–0.33 (м, O–Si(C$\underline{H}_3$)$_2$H), 4.96–4.99 (м, O–Si(CH_3)$_2\underline{H}$); ЯМР ^{29}Si ($CDCl_3$), δ_{Si}, м.д.: 9.38 (Ar(CH_2)$_2$Si(CH_3)$_2$–O), –6.51 (O–Si(CH_3)$_2$H). Изомер 1,1,3,3-тетраметил-3-(α-фенилэтил)дисилоксана: ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ_H, м.д.: 1.57–1.60 (д, Ar–CH(C$\underline{H}_3$)–Si), 2.36–2.42 (м, Ar–C$\underline{H}$(CH_3)–Si), 0.23–0.24 (д, CH(CH_3)–Si(C$\underline{H}_3$)$_2$–O), 0.30–0.33 (м, O–Si(C$\underline{H}_3$)$_2$H), 4.89–4.93 (м, O–Si(CH_3)$_2\underline{H}$); ЯМР ^{29}Si ($CDCl_3$), δ_{Si}, м.д.: 7.60 (Ar–CH(CH_3)Si(CH_3)$_2$–O), –6.15 (O–Si(CH_3)$_2$H).

Синтез α,ω-дигидридолигодиметилсилоксана

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром вводили 1 моль тетраметилдисилоксана, 1.5 моля октаметилциклотетрасилоксана и перемешивали в присутствии серной кислоты (1 мас. %) при 70°C в течение 12 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ. Затем реакционную массу обрабатывали водным раствором аммиака до pH 7, продукт фильтровали и отгоняли летучие продукты при температуре 120°C и остаточном давлении 1.3 кПа в течение 3 ч. Содержание гидридных групп составляет 0.317%. ЯМР ^{29}Si ($CDCl_3$), δ_{Si}, м.д.: –7.29, –20.32 , –22.29; ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ_H, м.д.: 4.79 (с), 0.21–0.23 (т), 0.10–0.13 (т).

Гидросилилирование эвгенольных производных (на примере взаимодействия ГЭФ с ПМДС)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, последовательно загружали 17.11 г толуола (30%-ный раствор реагентов в растворителе), 3.97 г ГЭФ, 0.117 мг катализатора Карстеда, 3.8 г (20%-ный избыток в расчете на шесть функциональных групп ГЭФ) пентаметилдисилоксана. Синтез проводили при постоянном перемешивании по 4 ч при 60, 65 и 70°C. После отгонки растворителя и избытка пентаметилдисилоксана получали прозрачную желтоватую вязкую жидкость, которая затвердевала при –15°C. Затем продукт растворяли в смеси изопропилового спирта и хлористого метилена (10 : 1) и выдерживали при –20°C, наблюдали выпадение белого твердого вещества со следующими характеристиками: ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P, м.д.: 9.28 (с), 9.48 (с). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ_H, м.д.: 0.5–0.6 (м, –CH_2–CH_2–C$\underline{H}_2$–Si), 1.4–1.6 (м, –CH_2–C$\underline{H}_2$–CH_2–Si), 2.5–2.6 (м, Ar–C$\underline{H}_2$–CH_2–CH_2–Si), 3.6–3.7 (т, C$\underline{H}_3$O), 6.5–7.0 (м, ароматические протоны).

Синтез полимеров проводили аналогичным образом.

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^{1}H снимали на спектрометре “Bruker CXP-200” при частоте 145 и 200 МГц соответственно, спектры ЯМР ^{29}Si – на приборе “Bruker AM-360” при частоте 71.5 МГц.

Масс-спектры MALDI-TOF получали на приборе “Bruker Auto Flex II”.

Температуру стеклования определяли с помощью установки “Mettler-Toledo DSC-821” при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van De Grampel J.C., Jekel A.P., Puyenbroek R., Arling T.J., Fabe M.C., Fransen W., Meetsma A., Wubbels J.H.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon. 1993. V. 76. P. 215.
2. *Allcock H.R., Smith D.E., Kim Yo.B., Fitzgerald J.J.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 18. P. 5206.
3. *Allcock H.R., Coggio W.D.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1626.
4. *Allcock H.R., Nelson C.J., Coggio W.D.* // Organometallics. 1991. V. 10. № 11. P. 3819.
5. *Schneider A., Kairies S., Rose K.* // Monatsh. Chem. 1999. B. 130. S. 89.
6. *Киреев В.В., Бредов Н.С., Биличенко Ю.В., Лысенко К.А., Борисов Р.С., Чуев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 951.
7. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 316–331

СИНТЕЗ

УДК 541(64+14+673)

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИХИНАЗОЛОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХАЛКОНЫ ИЛИ АЗОХРОМОФОРЫ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ[1]

© 2011 г. Г. И. Носова*, И. Г. Абрамов, Н. А. Соловская*, Н. Н. Смирнов*, Е. В. Жукова*, В. Б. Лысков**, О. В. Доброхотов**, Е. Л. Александрова***, И. А. Масляницын****, В. Д. Шигорин****, А. В. Якиманский***

**Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

***Ярославский государственный технический университет 150023 Ярославль, Московский пр., 88*

**** Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26*

***** Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М. Прохорова 119991 Москва, ул. Вавилова, 38*

Поступила в редакцию 17.03.2010 г.
Принята в печать 08.06.2010 г.

Синтезированы растворимые ароматические, карбоксил- и гидроксилсодержащие полиимиды, полиимиды смешанного типа и полихиназолоны различного химического строения, а также серия новых дицианоазобензольных хромофоров. В боковые цепи полимеров введено 20–80 мол. % хромофорных групп. Исследованы термические, светочувствительные и нелинейные оптические свойства (генерация второй гармоники) полученных хромофорсодержащих полимеров. Найдено, что наибольшую нелинейность проявляют полимеры с ковалентно присоединенными группами красителя DR-13 или азопроизводных 4-фталонитрила. Синтезированные полиимиды имеют T_c = 165–215°C и температуру 5%-ной потери массы 290–350°C, а измеренные величины коэффициентов генерации второй гармоники d_{33} целого ряда поляризованных пленок хромофорсодержащих полимеров достигают значений в несколько десятков пикометров на вольт. Введение хромофорных групп в боковые цепи полиимидов приводит к возрастанию светочувствительности полимеров на порядок по сравнению с исходными полимерами ($S_{0,1} = (3–4) \times 10^5$ см^2/Дж в области поглощения красителя).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время по-прежнему проявляется большой интерес к поиску и исследованию новых полимерных материалов для оптоэлектронных систем обработки, записи и хранения информации. Это связано с широкими возможностями варьирования структуры и свойств полимеров, появлением новых технологий химического синтеза и получения тонких пленок, которые уже сейчас применяют в полупроводниковой микроэлектронике и в интегральной оптике [1–5].

В основе работы оптических модуляторов и переключателей, устройств прямой оптической записи лежит эффект изменения (модуляции) показателя преломления n под действием электрического поля. Этот электрооптический эффект Поккельса сопровождается поляризацией среды, пропорциональной электрооптическому коэффициенту r, представляющему собой тензор третьего ранга, отличный от нуля только в нецентросимметричных средах. Аналогичным свойством обладает и тензор d, описывающий процесс удвоения средой частоты падающего на нее оптического излучения – генерацию второй гармоники. Причем поляризация среды на удвоенной частоте пропорциональна d и квадрату электрического поля падающего излучения, т.е. нелинейна (квадратична) по полю. Поэтому d называют коэффициентом второй гармоники, определяющим

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов” (координатор – академик В.А. Тартаковский) по направлению “Полифункциональные материалы для молекулярной электроники” (руководитель направления – академик С.М. Алдошин).

E-mail: klengi@yandex.ru (Носова Галина Ивановна).

квадратичную (по полю световой волны) поляризацию среды или квадратичную нелинейность среды.

В "жестких" нецентросимметричных пленках с доминирующей ролью электронной поляризации и низкой диэлектрической проницаемостью ε процесс генерации второй гармоники и эффект Поккельса имеют одинаковую природу, и в случае слабой частотной дисперсии выполняется соотношение

$$r = -4d/\varepsilon n^2,$$

где n – показатель преломления среды. Такие пленки могут быть использованы в сверхбыстрых электрооптических модуляторах и переключателях. Полимерные пленки, обладающие фотопроводимостью и электрооптическими свойствами, перспективны для создания голографических запоминающих устройств, в основе работы которых лежит фоторефрактивный эффект [6–8]. Относительный уровень фотопроводимости, обусловленной фотогенерацией и транспортом носителей заряда, можно оценивать на стадии разработки материала по его электрофотографической светочувствительности.

Эффективность процесса генерации второй гармоники, всегда имеющего чисто электронный механизм, зависит от величины d, которая определяется квадратичной поляризуемостью хромофоров, диспергированных в полимерной матрице или ковалентно включенных в основную или боковые цепи полимера, и степенью их полярного упорядочения. Квадратичная поляризуемость особенно высока у квазиодномерных хромофоров с электронодонорными и электроноакцепторными группами, соединенными протяженной системой сопряженных связей (хромофоры вида Д-π-А) [9].

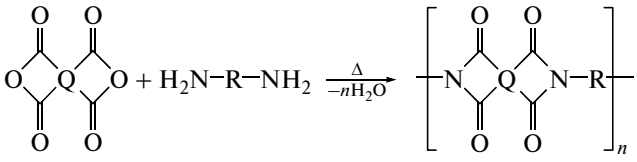
Постоянный дипольный момент хромофоров благоприятствует их преимущественной ориентации в статическом электрическом поле, используемом для формирования в исходных центросимметричных полимерных пленках электрооптических или нелинейных оптических свойств. Сначала пленки нагревают до температуры, близкой к температуре стеклования, для придания хромофорам необходимой подвижности. Затем накладывают постоянное электрическое поле, и появляется вызванное им внутреннее поле, в котором происходит полярное упорядочение дипольных хромофоров (так называемый полинг), конкурирующее с разориентирующим действием теплового движения. Последующее охлаждение образцов в электрическом поле приводит к фиксации ("замораживанию") достигнутой ориентации хромофоров. Температурно-временная стабильность полярного упорядочения зависит от скорости ориентационной релаксации вследствие подвижности хромофоров, ограничить которую можно путем повышения температуры стеклования. Однако при этом температура стеклования не должна быть больше температуры термического разложения хромофоров [10].

Возникающие после выключения поля релаксация и разупорядочение хромофоров связано с проникновением зарядов в пленку и изменением поверхностного потенциала. Достижение долговременной стабильности упорядоченного состояния хромофоров и обусловленных этим свойств, устойчивость полимеров к тепловым, световым и другим воздействиям окружающей среды является сложной задачей, решение которой откроет путь к практическому применению поляризованных полимерных пленок.

Ковалентное введение хромофоров в полимерные цепи позволяет достичь оптимального компромисса между уровнем нелинейного оптического отклика и его температурно-временной стабильностью. В связи с этим особый интерес проявляется к ароматическим ПИ. Они обладают хорошими пленкообразующими свойствами, низкими оптическими потерями. Высокая термостойкость ПИ позволяет проводить полинг при нагревании до температуры стеклования, а достаточно высокая жесткость полимерных цепей обеспечивает хорошую температурно-временную стабильность нелинейно-оптических свойств и широкую полосу пропускания электрооптических устройств на их основе [11–22].

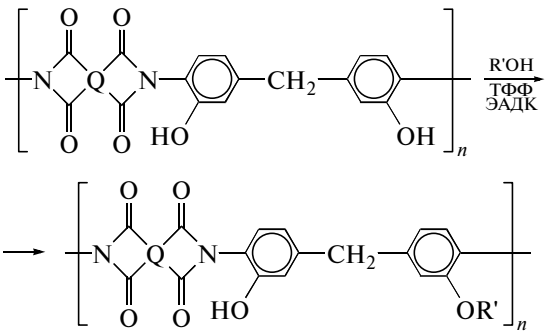
ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были синтезированы малоизученные растворимые ароматические ПИ и полихиназолоны (**ПХ**) с ковалентно присоединенными к полимерным цепям известными и новыми хромофорными группами. Для достижения максимального нелинейного оптического отклика варьировали жесткость полимерной матрицы, строение и концентрацию хромофорных групп. Синтез хромофорсодержащих ПИ проводили в соответствии со схемой

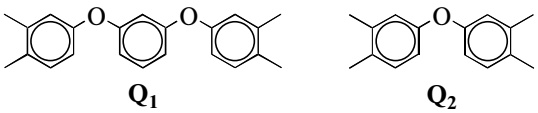


Были получены серии растворимых полиимидов ПИ-I–ПИ-V с функциональными фенольными (ПИ-I–ПИ-IV) и карбоксильными (ПИ-V) группами на основе следующих диаминов: 3,3'-

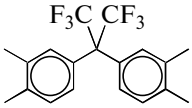
дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметан (ПИ-I), 3,3'-дигидроксибензидин (ПИ-II), 4-гидрокси-4',4''-диаминотрифенилметан (ПИ-III), 2,4-диаминофенол (ПИ-IV), 3,5-диаминобензойная кислота (ПИ-V). Эти ПИ подвергали этерификации гидроксилсодержащими хромофорами (R'OH) в условиях реакции Мицунобу в присутствии трифенилфосфина (**ТФФ**) и этилазодикарбоксилата (**ЭАДК**), например (в случае ПИ-I)

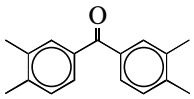


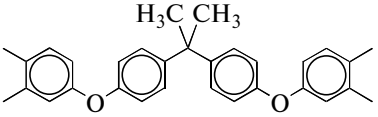
При этом использовали диангидриды со следующими фрагментами Q и красители с приведенными ниже хромофорными группами R':

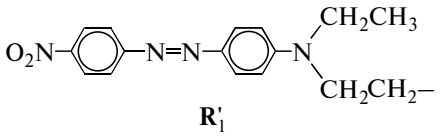

Q_1

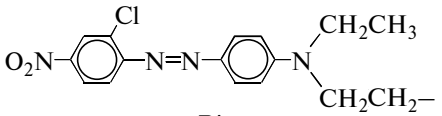
Q_2

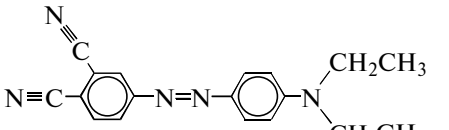

Q_3

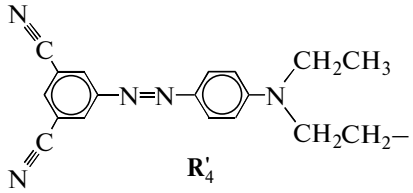

Q_4

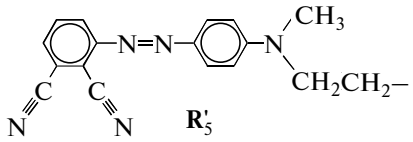

Q_5

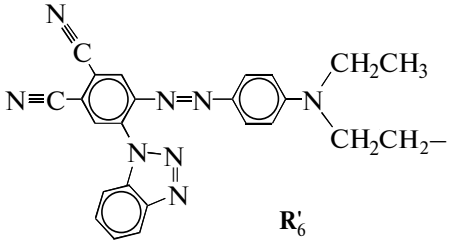

R'_1

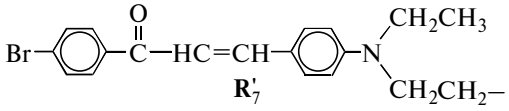

R'_2


R'_3


R'_4

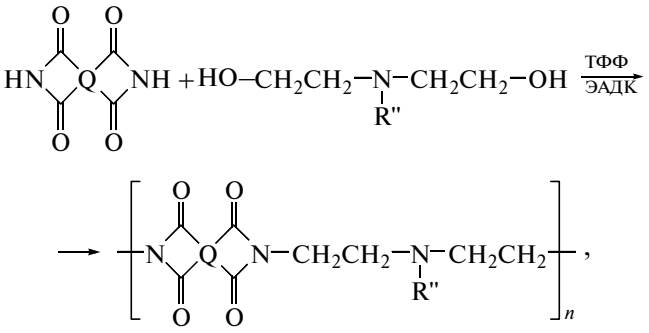

R'_5


R'_6


R'_7

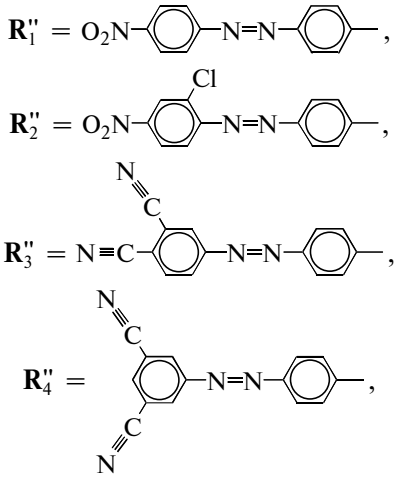
Следует отметить, что реакция Мицунобу в цепях ПИ-I–ПИ-V с красителями R'OH проходила с выходом 20–80%, т.е. хромофорные группы не удавалось ввести в каждое мономерное звено полимеров. С целью получения хромофорсодержащих ПИ регулярного строения с высокой плотностью хромофоров в полимерных цепях осуществляли поликонденсацию диимидных производных диангидридов Q_1 и Q_3 с хромофорсодержащими

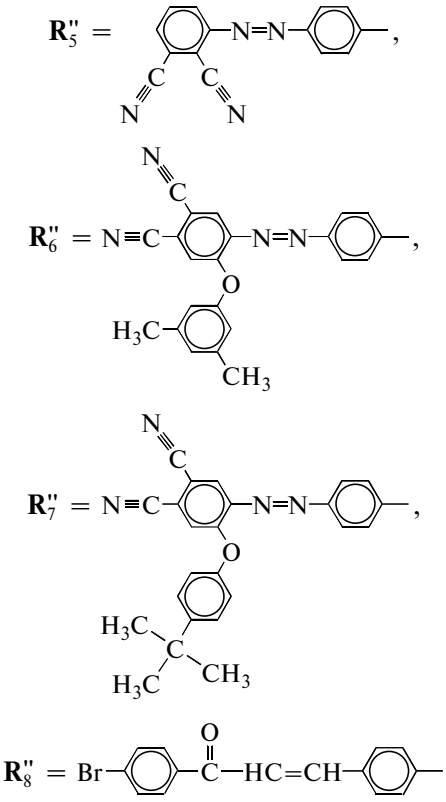
диолами $(HOCH_2CH_2)_2N–R''$ в условиях реакции Мицунобу:



ПИ-VI

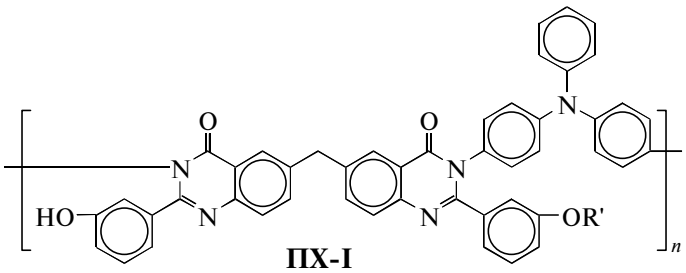
где



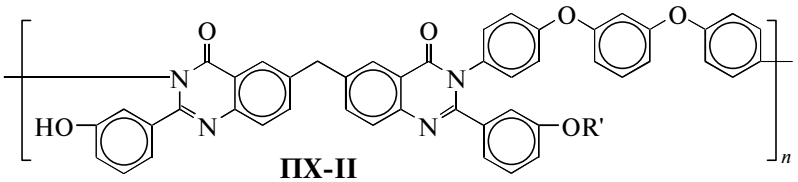


При этом были синтезированы полиимиды ПИ-VI смешанного типа, содержащие как ароматические, так и алифатические фрагменты в основной цепи.

ПХ-I и ПХ-II с хромофорными группами $R' = R'_1, R'_2, R'_3$

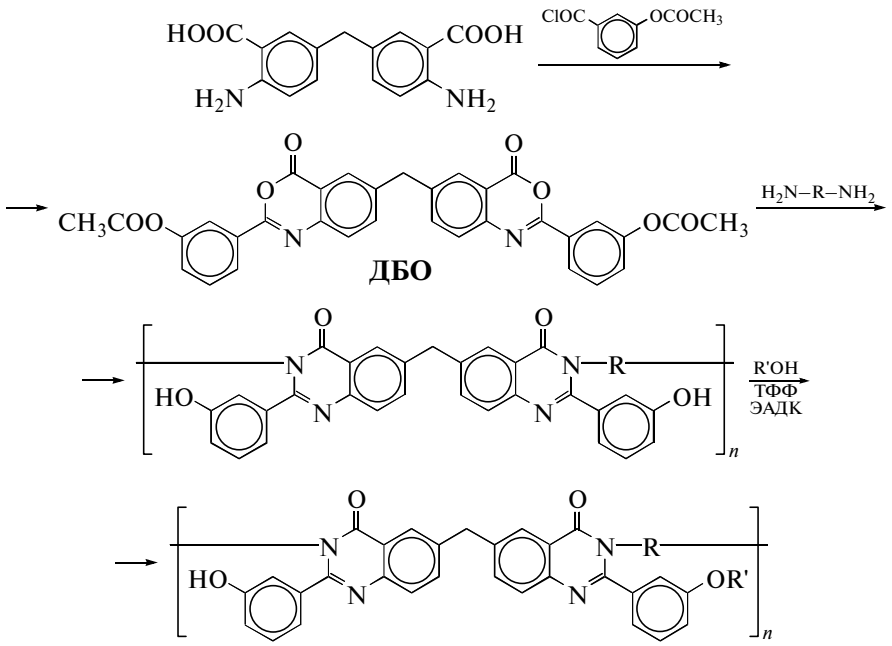


ПХ-I



ПХ-II

получали через дибензоксазинон (**ДБО**) согласно схеме



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H записывали на спектрометре "Bruker AC-400" (400 МГц) в ДМСО-d_6. Электронные спектры поглощения растворов хромофоров в ТГФ и полимерных пленок измеряли на спектрофотометре "Specord M-400". Температуру стеклования T_c определяли с помощью сканирующего калориметра "NTNZSCH: DSC-204-F1" в токе аргона (25 мл/мин), скорость нагревания 20 град/мин. Термогравиметрический анализ проводили на приборе "NTNZSCH: TG-209-F1" в токе аргона (25 мл/мин) при скорости нагревания 20 град/мин ($T_{5\%}$ – температура 5%-ной потери массы полимера).

Для измерения нелинейного отклика получали пленки толщиной $d = 0.1–2.0$ мкм на предметных стеклах методом центрифугирования из 5–10%-ных растворов полимеров в циклогексаноне или с добавлением 10 об. % N-метилпирролидона (**МП**). Образцы сушили в течение 8 ч при 50–70°C и 4 ч в вакууме при 120°C. Поляризацию образцов осуществляли на лабораторной установке в поле коронного разряда при напряжении на игле 6.5 кВ. Ток, протекающий через образец, не превышал 2 мкА. Расстояние от вольфрамового игольчатого электрода до образца составляло 1 см. Время полинга варьировали от 40 до 60 мин, а температуру ($T_{пол}$) – от 150 до 200°C. Образец нагревали до заданной температуры, а после действия коронного разряда охлаждали до комнатной температуры в электрическом поле. Коэффициент дипольной ориентации хромофоров в направлении поляризации рассчитывали из электронных спектров по формуле

$$K_{op} = 1 - A_1/A_0, \quad (1)$$

где A_0 и A_1 – оптическая плотность в полосе поглощения хромофора до и после полинга.

Нелинейные оптические свойства полимеров изучали методом генерации второй гармоники излучения импульсного Nd^{3+}:YAG-лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульса 15 нс, плотность мощности на образце 10 кВт/см^2). Интенсивность генерации второй гармоники измеряли на автоматизированной установке. В качестве эталона в канале сравнения использовали пластинку α-кварца (*X*-срез). Характеризующие квадратичную нелинейность коэффициенты d_{ij} определяли из условия наилучшего согласия расчетных угловых зависимостей интенсивности генерации второй гармоники с экспериментальными. При расчете угловых зависимостей учитывали внутреннюю симметрию, толщину, показатели преломления и поглощение пленок.

Спектральную светочувствительность образцов $S_{0.1}$ измеряли на пленках полимеров толщиной 2–3 мкм, нанесенных на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем ITO In_2O_3(Sn) и высушенных при 120°C. Величину $S_{0.1}$ и квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда η определяли в электрофотографическом режиме в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2–1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала [23]. Из полевых зависимостей η(E) по модели Онзагера нахо-

дили радиусы термализации $r_т$, т.е. расстояния, на которые образовавшиеся при поглощении фотона связанные в пары носители заряда приходят в равновесие с решеткой, и квантовый выход образования связанных пар носителей заряда η_0. Интегральную светочувствительность S'_{01} определяли в электрофотографическом режиме в тех же условиях при освещении образца галогенной лампой КГМ-300 (мощность 300 Вт).

Растворители МП, ДМАА сушили CaH_2 и перегоняли в вакууме, ТГФ перегоняли над Na, а затем над $LiAlH_4$. 4,4'-Диамино-4''-гидрокситрифенилметан получали по методике [24]. 3-Гидроксибензойную кислоту ацилировали равнообъемной смесью уксусного ангидрида с пиридином, 3-ацетоксибензойную кислоту выделяли водой и высушивали. Хлорангидрид 3-ацетоксибензойной кислоты синтезировали при кипячении раствора кислоты с избытком хлористого тионила в бензоле.

6,6'-Метилен-бис-(3-ацетоксибензол-3,1-бензоксазин-4-он) получали исходя из метилен-*бис*-антраниловой кислоты и хлорангидрида 3-ацетоксибензойной кислоты в соответствии с методикой [23]. Выход 60%, $T_{пл}$ = 243–244.5°C (из смеси ДМФА с уксусным ангидридом). ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 2.13 (с, 6H, $COCH_3$); 4.31 (с, 2H, CH_2); 7.35 (д, 2$H_{ар}$); 7.58 (т, 2$H_{ар}$); 7.64 (д, 2$H_{ар}$); 7.85 (д, 2$H_{ар}$); 7.91 (с, 2$H_{ар}$); 8.06 (д, 2$H_{ар}$); 8.11 (с, 2$H_{ар}$).

1-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенил}-3-(4-бромфенил)-2-пропен-1-он ($(HOCH_2CH_2)_2N-R''_8$) синтезировали по методике [25] $\lambda_{макс}$ = 420 нм. Аналогично был получен 1-{4-[этил-(2-гидроксиэтил)амино]фенил}-3-(4-бромфенил)-2-пропен-1-он (R'_7OH): $T_{пл}$ = 148–149.5°C (из смеси спирта с ацетоном). ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 3.04 (с, 3H, CH_3); 3.49 (т, 2H, NCH_2); 3.57 (т, 2H, OCH_2); 6.73 (д, 2$H_{ар}$); 7.47–7.72 (м, 2H, 6$H_{ар}$); 8.02 (д, 2$H_{ар}$). $\lambda_{макс}$ = 422 нм.

4-{4-[Этил-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}фталонитрил (R'_3OH) и *4-{4-[бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}фталонитрил* ($(HOCH_2CH_2)_2N-R''_3$) с $\lambda_{макс}$ = 495 и 494 нм соответственно синтезировали по методике, приведенной в работах [26, 27]. Длинноволновое поглощение промышленных красителей в ТГФ R'_1OH, R'_2OH и $(HOCH_2CH_2)_2N-R_1$ соответствовало $\lambda_{макс}$ = 490, 514 и 488 нм.

4-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-2-хлор-4-нитробензол ($(HOCH_2CH_2)_2N-R''_2$) получали исходя из N-фенилдиэтаноламина и 2-хлор-4-нитроанилина в условиях работы [27]. Выход 73%. $T_{пл}$ = 171–172.5°C (спирт). ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 3.58–3.69 (м, 8H, CH_2); 4.90 (т, 2H, OH); 6.94 (д, 2$H_{ар}$); 7.78 (д, 1$H_{ар}$); 7.84 (д, 2$H_{ар}$); 8.25 (д, 2$H_{ар}$); 8.44 (с, 1$H_{ар}$); $\lambda_{макс}$ = 512 нм.

Хромофоры R'_4OH, R'_5OH, $(HOCH_2CH_2)_2$-N-R''_4, $(HOCH_2CH_2)_2$-N-R''_5 синтезировали аналогично методике [27].

5-{4-[Этил(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}изофталонитрил (R'_4OH) получали из N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилина и 5-аминоизофталонитрила. $T_{пл}$ = 177–178°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 1.17 (т, 3H, CH_3); 3.50–3.60 (м, 4H, CH_2); 3.62 (т, 2H, NCH_2); 4.85 (т, 1H, OH); 6.88 (д, 2$H_{ар}$); 7.82 (д, 2$H_{ар}$); 8.42 (с, 1$H_{ар}$); 8.43 (д, 1$H_{ар}$); $\lambda_{макс}$ = = 478 нм.

5-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}изофталонитрил ($(HOCH_2CH_2)_2N-R''_4$) синтезировали из N-фенилдиэтаноламина и 5-аминоизофталонитрила. $T_{пл}$ = 187–189°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 3.58–3.63 (м, 8H, CH_2); 3.80 (т, 2H, OH); 6.91 (д, 2$H_{ар}$); 7.91 (д, 2$H_{ар}$); 8.42 (с, 2$H_{ар}$); 8.45 (с, 1H); $\lambda_{макс}$ = 472 нм.

3-{4-[Метил(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}фталонитрил (R'_5OH) получали из N-метил-N-(2-гидроксиэтил)анилина и 3-аминофталонитрила. $T_{пл}$ = 169–171°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 3.15 (с, 3H, CH_3); 3.71–3.51 (м, 4H, CH_2); 4.88 (т, 1H, OH); 6.94 (д, 2$H_{ар}$); 7.85 (д, 2$H_{ар}$); 7.93 (т, 1$H_{ар}$); 8.07 (д, 1$H_{ар}$); 8.10 (д, 1$H_{ар}$); $\lambda_{макс}$ = 483 нм.

3-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-фталонитрил ($(HOCH_2CH_2)_2N-R''_5$) синтезировали из N-фенилдиэтаноламина и 3-аминофталонитрила. $T_{пл}$ = 167–170°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 3.58–3.66 (м, 8H, CH_2); 4.90 (т, 2H, OH); 6.97 (д, 2$H_{ар}$); 7.83 (д, 2$H_{ар}$); 7.93 (т, 1$H_{ар}$); 8.08 (д, 1$H_{ар}$); 8.10 (д, 1$H_{ар}$); $\lambda_{макс}$ = 488 нм.

4-{4-[Этил-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-5-(бензтриазо-1-ил)фталонитрил (R'_6OH). На первой стадии получили 4-нитро-3-бензтриазолилфталонитрил по методике [28], который восстанавливали до 4-амино-3-бензтриазолилфталонитрила аналогично методике [29], а затем реакцией его диазотирования и сочетания с N-метил-N-(2-гидроксиэтил)анилином синтезировали хромофор в соответствии с методикой [30]. Выход 21%, $T_{пл}$ = 234–235.5°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 1.08 (т, 3H, CH_3); 3.52 (к, 4H, NCH_2); 3.55 (т, 2H, OCH_2); 4.80 (т, 1H, OH); 6.69 (д, 2$H_{ар}$); 7.26 (д, 2$H_{ар}$); 7.71 (т, 1$H_{ар}$); 7.74 (т, 1$H_{ар}$); 7.90 (д, 1$H_{ар}$); 8.00 (д, 1$H_{ар}$); 8.65 (с, 1$H_{ар}$); 9.29 (с, 1$H_{ар}$) $\lambda_{макс}$ = = 467 нм.

4-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-5-(3,5-диметилфенокси)фталонитрил ($(HOCH_2CH_2)_2N-R''_6$). Исходный 4-бром-5-нитрофталонитрил получили по методике [31], на основе которого синтезировали 4-(3,5-диметилфенокси)-5-нитрофтало-

нитрил по аналогии с работой [32]. Восстановление нитросоединения и синтез хромофора из N-фенилдиэтаноламина и 4-(3,5-диметилфенокси)-5-аминофталонитрила проводили как в работах [26, 27]. $T_{пл}$ = 215–217°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H, м.д.: 2.30 (с, 6H, CH_3); 3.54–3.67 (м, 8H, CH_2); 6.76 (с, 2$H_{ар}$); 6.79 (д, 2$H_{ар}$); 6.82 (с, 1$H_{ар}$); 7.59 (с, 1$H_{ар}$); 7.68 (д, 2$H_{ар}$); 8.13 (с, 1$H_{ар}$); $\lambda_{макс}$ = 497 нм.

4-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо-5-(4-трет-бутилфенокси)фталонитрил (($HOCH_2CH_2)_2N$–R_7'') синтезировали аналогично хромофору ($HOCH_2CH_2)_2N$–R_6''). $T_{пл}$ = 225–226°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ_H , м.д.: 1.29 (с, 9H, CH_3); 3.57–3.59 (м, 8H, CH_2); 4.85 (т, 1H, OH); 6.81 (д, 2$H_{ар}$); 7.08 (д, 2$H_{ар}$); 7.43 (д, 2$H_{ар}$); 7.60 (д, 2$H_{ар}$); 7.80 (с, 1$H_{ар}$); 8.18 (с, 1$H_{ар}$); $\lambda_{макс}$ = 500 нм.

Полиимиды ПИ-V получали на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и различных диангидридов в МП. Синтезированную полиамидокислоту имидизовали смесью уксусный ангидрид–пиридин (2 : 1 по объему). Полимер выделяли спиртом. Гидроксилсодержащие ПИ-I–ПИ-IV получали в ДМАА, циклодегидратацию форполимера проводили при 150–160°C с отгоном азеотропа толуол–вода. ПИ выделяли из растворов высаживанием в спирт. Значения характеристической вязкости [η] ПИ равны 0.6–1.2 дл/г.

Полихиназолоны получали на основе ДБО и 4,4'-диаминотрифениламина (ПХ-I) или 4,4'-(диаминофенокси-(1,3-бензола) (ПХ-II) в *м*-крезоле при температуре 120–170°C по методике [23]. Полимеры осаждали спиртом, сушили при 100°C в вакууме, [η] = 0.31–0.42 дл/г.

Хромофорные группы в полимерные цепи вводили в условиях реакции Мицунобу по аналогии с работами [19]. Ковалентное присоединение хромофоров проводили в разбавленных растворах (концентрация ~2 мас. %).

Смешанные ПИ-VI на основе бисфталимидов и хромофорсодержащих диолов получали в ТГФ как в работе [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез функционализированных полиимидов и полихиназолонов

В процессе получения ПИ-I–ПИ-V оказалось необходимым применять разные методы циклодегидратации соответствующих полиамидокислот. Так, полиамидокислоты на основе 3,5-диаминобензойной кислоты (ПИ-V) подвергали имидизации в растворе МП под действием смеси уксусного ангидрида с пиридином (2 : 1 по объему) при 20–60°C, в то время как высокотемпературная имидизация приводила к частичному гелеобразованию. ПИ высаживали в спирт, тщательно промывали и сушили. Химическая имидизация полиамидокислот позволяет получать ПИ с молекулярной массой, соизмеримой с исходной, и с высокой степенью чистоты.

В полиамидокислотах на основе бисаминофенолов при химической имидизации происходит ацилирование фенольных групп, поэтому полимеры ПИ-I–ПИ-III получали высокотемпературной циклодегидратацией в растворе ДМАА или МП с использованием толуола для удаления воды при 160–170°C.

Данный способ синтеза имеет свои преимущества по сравнению с химической имидизацией, поскольку в таком случае модификацию ПИ хромофорами можно проводить и без его промежуточного выделения. Для этого полученные растворы полимеров разбавляли ДМАА или ТГФ до концентрации ~2 мас. %. Затем в раствор ПИ вводили хромофор, ТФФ и ЭАДК и в мягких условиях реакции Мицунобу при 20–25°C этерифицировали фенольные группы. Таким способом были получены ПИ-II и ПИ-III, в которых степень замещения фенольных групп хромофорами составляла 50–60 мол. %, причем результаты имели хорошую воспроизводимость.

Если же для модификации хромофорами использовали ПИ, переосажденные в спирт, то степень замещения фенольных групп хромофорами в них составляла 18–43 мол. % и результат существенно зависел от качества предварительной осушки полимера.

ПИ-I имеют более широкий набор растворимых структур по сравнению с ПИ-II и ПИ-IV, которые при использовании диангидридов Q_2 и Q_4 теряли растворимость в амидных растворителях.

Этерификация карбоксильных групп ПИ-V протекала на большую глубину по сравнению с гидроксилсодержащими ПИ, и степень замещения составляла 40–85 мол. %.

В спектрах ЯМР ^{1}H хромофорсодержащих полимеров имеются сигналы хромофоров 0.95 м.д. (CH_3), 3.75 м.д. (NCH_2), 4.3 м.д. (OCH_2). В ароматической области уменьшается сигнал фенольной группы (9.8 м.д.) по сравнению с исходным полимером. Появляются новые сигналы протонов акцепторного кольца хромофора в области 8.3–8.5 м.д. (протоны в *орто*-положении к группам NO_2 или CN), а также протонов донорного кольца в области 6.6–6.7 м.д. (протоны в *орто*-положении к аминогруппе), которые использовали для расчета степени замещения групп OH и COOH.

В УФ-спектрах хромофорсодержащих ПИ наблюдалось поглощение в области 380–600 нм, характерное для π–π*-переходов азохромофоров, или 350–510 нм в случае халконового фрагмента, что также свидетельствовало о введении хромофоров в полимерные цепи. В табл. 1 приведены

Таблица 1. Температура стеклования T_c, полинга $T_{пол}$, температура 5%-ной потери массы полимера $T_{5\%}$, длина волны максимума полосы поглощения $\lambda_{макс}$, коэффициент дипольной ориентации хромофоров $K_{ор}$, коэффициент генерации второй гармоники d_{33}, толщина полимерной пленки d с концентрацией хромофоров c

Полимер	c, мол. %	$\lambda_{макс}$, нм	d, мкм	$T_{5\%}$, °C	T_c, °C	$T_{пол}$, °C	d_{33}, пм/В	$K_{ор}$, %
ПИ-I ($Q_1-R'_1$)	50	500	0.62	–	192	180	5.1	24
ПИ-I ($Q_1-R'_2$)	43	512	0.54	296	180	190	30	22
ПИ-I ($Q_1-R'_3$)	18	500	0.81	315	233	190	17.6	17
ПИ-I ($Q_1-R'_7$)	58	425	0.81	–	186	130	7.1	26
ПИ-I ($Q_2-R'_1$)	40	498	0.14	302	192	175	19.1	27
ПИ-I ($Q_2-R'_2$)	57	508	0.54	–	186	190	10.2	16
ПИ-I ($Q_2-R'_2$)	57	508	0.11	–	186	190	22.2	29
ПИ-I ($Q_2-R'_3$)	57	497	0.54	310	193	190	10.1	16
ПИ-I ($Q_2-R'_7$)	40	440	0.62	321	199	175	2.5	28
ПИ-I ($Q_3-R'_1$)	29	480	0.81	–	200	170	6.7	15
ПИ-I ($Q_3-R'_2$)	28	503	1.08	300	170	170	11.3	14
ПИ-I ($Q_4-R'_2$)	45	512	0.11	–	188	190	27.6	32
ПИ-I ($Q_5-R'_1$)	23	495	0.45	297	208	190	11.3	33
ПИ-I ($Q_5-R'_2$)	27	512	0.64	294	199	190	52	28
ПИ-I ($Q_5-R'_2$)	27	512	0.56	294	199	200	13.3	19
ПИ-I ($Q_5-R'_2$)	60	512	0.18	297	169	190	24.8	32
ПИ-I ($Q_5-R'_2$)	60	512	0.28	294	169	170	35.5	19
ПИ-I ($Q_5-R'_3$)	20	505	0.14	302	221	190	24.1	22
ПИ-II ($Q_1-R'_2$)	60	508	0.3	310	178	194	22.6	19
ПИ-II ($Q_1-R'_3$)	55	495	0.28	310	184	192	15.5	19
ПИ-III ($Q_1-R'_1$)	43	490	0.67	307	220	190	3.1	25
ПИ-III ($Q_3-R'_2$)	70	505	0.54	304	219	190	10	25
ПИ-III ($Q_5-R'_3$)	20	500	0.60	322	210	200	11.3	22
ПИ-IV ($Q_1-R'_1$)	70	493	1.89	302	203	150	10	20
ПИ-IV ($Q_5-R'_2$)	64	515	0.31	–	200	192	17.6	27
ПИ-IV ($Q_5-R'_3$)	50	505	0.30	314	211	190	10.1	30
ПИ-V ($Q_1-R'_1$)	75	–	1.35	–	189	150	15	19
ПИ-V ($Q_1-R'_2$)	80	–	0.13	323	201	160	16	27
ПИ-V ($Q_3-R'_3$)	60	495	0.61	258	170	190	16	20
ПИ-V ($Q_5-R'_1$)	85	488	0.30	–	–	196	21.3	27
ПИ-V ($Q_5-R'_2$)	64	508	1.08	330	192	190	46.2	27

Таблица 1. Окончание

Полимер	c, мол. %	$\lambda_{макс}$, нм	d, мкм	$T_{5\%}$, °C	T_c, °C	$T_{пол}$, °C	d_{33}, пм/В	$K_{ор}$, %
ПИ-V ($Q_5-R'_2$)	70	508	0.3	327	185	192	21.3	18
ПИ-V ($Q_5-R'_2$)	45	508	0.53	327	194	198	20.1	13
ПИ-V ($Q_5-R'_3$)	85	495	0.24	345	192	190	23.8	20
ПИ-V ($Q_5-R'_4$)	88	480	0.42	351	194	190	16.3	11
ПИ-V ($Q_5-R'_5$)	70	486	0.55	–	–	194	3.8	22
ПИ-V ($Q_5-R'_6$)	86	460	0.49	298	215	190	3.9	9.4
ПИ-VI (R''_1)	–	460	0.8	263	202	190	18.1	–
ПИ-VI (R''_2)	–	475	0.54	334	191	190	13.8	–
ПИ-VI (R''_3)	–	470	0.81	557	206	190	10.1	11
ПИ-VI (R''_3)	–	470	0.14	357	206	190	62.1	27
ПИ-VI (R''_4)	–	456	0.6	337	193	190	11.3	13
ПИ-VI (R''_5)	–	464	0.5	378	201	190	8.7	17
ПИ-VI (R''_6)	–	473	0.24	–	192	190	15.1	–
ПИ-VI (R''_7)	–	475	0.27	308	202	200	35.1	26
ПИ-VI (R''_8)	–	408	0.52	319	177	180	3.1	19
ПХ-I (R_2)	40	510	0.95	307	–	190	1.5	–
ПХ-II (R_1)	55	490	0.54	303	193	190	11.1	18
ПХ-II (R_2)	46	510	1.03	–	207	188	9.4	16

значения длины волн максимумов соответствующих полос $\lambda_{макс}$.

ПИ смешанного типа (ПИ-VI) были получены в ТГФ и имели значения $[\eta] = 0.18–0.21$ дл/г. При использовании плохо растворимого диимида диангидрида Q_1 реакция протекала с образованием преимущественно димера.

Исходные ПИ обладают высокой температурой стеклования (250, 255, >280°C для ПИ-I-Q_5, ПИ-V-Q_5, ПИ-V-Q_3 соответственно). Замещение ОН- и СООН-групп ПИ хромофорами приводит к закономерному уменьшению количества водородных связей в полимерах, разрыхлению структуры, нарушению регулярности строения, что вызывает их аморфизацию, в результате чего T_c ПИ понижается на 40–85°C в зависимости от степени замещения реакционных групп хромофорами. При равной степени этерификации функциональных групп ПИ-III, ПИ-IV и ПИ-V имеют T_c на 15–25°C выше по сравнению с ПИ-I и ПИ-II, полученными на основе *бис-орто*-аминофенолов, что указывает на более высокую энергию межцепных взаимодействий в них.

Все функционализированные ПИ на основе фторсодержащего диангидрида Q_3 были хорошо растворимы в циклогексаноне, в то время как другие полимеры (за исключением ПИ-I, ПИ-II и ПИ-III на основе Q_1) образовывали из смеси циклогексанона с 5–10 об. % ДМАА или МП эластичные, оптически прозрачные полимерные покрытия на стеклах с хорошей адгезионной прочностью. При использовании менее растворимых халконсодержащих ПИ необходимо было добавлять в циклогексанон 30 об. % МП.

Для получения хромофорсодержащих полимеров в качестве матрицы применяли также и ПХ, которые по теплостойкости (T_c = ~313°C) и термостойкости ($T_{5\%}$ = ~420°C) не уступают ПИ. Реакцию в цепях ПХ проводили в ДМАА, в результате которой было введено 40–50 мол. % азохромофоров в боковые цепи полимеров.

Структура и оптические характеристики азохромофоров

Как видно из предыдущего раздела, мономеры для синтеза растворимых ПИ были выбраны таким образом, чтобы образующиеся полимерные цепи не только содержали функциональные группы для введения хромофоров в боковые цепи ПИ, но и имели гибкость, достаточную для обеспечения высокой растворимости в ТГФ и циклогексаноне, что связано с необходимостью получения из этих ПИ качественных пленочных покрытий. При этом жесткость полимерной цепи изменяли путем введения различных мостиковых групп в основную цепь ПИ. В качестве хромофорных групп были использованы как промышленные азокрасители ($R_1'OH$, $R_2'OH$ и $(HO–CH_2CH_2)_2–R_1''$), так и впервые синтезированные производные халкона и азофталонитрила, УФ-спектры красителей представлены на рис. 1. Азохромофоры со строением, характерным для нелинейных оптических структур, различаются акцепторными группами (NO_2 или две варьируемые по положению в бензольном кольце группы CN), и их длинноволновые полосы поглощения соответствует π–π*-переходу данного класса соединений.

Хромофоры, обладающие большим дипольным моментом, имеют тенденцию к центросимметричной агрегации, возникающей в результате межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий, что затрудняет процесс их полярного упорядочения в процессе полинга.

В литературе описаны довольно сложные и дорогостоящие синтезы красителей, в которых для уменьшения центросимметричной агрегации хромофоров были введены объемные заместители как в донорную, так и в акцепторную части молекулы красителя [33–37]. При этом использование одних и тех же хромофоров в различных полимерах приводило к довольно сильно различающимся показателям нелинейного отклика [38, 39].

Кроме того, результирующий эффект таких объемных групп в хромофоре на нелинейные оптические свойства полимеров трудно предсказать заранее, поскольку стерически нагруженные хромофоры обладают меньшей подвижностью, что может затруднить их ориентацию в электрическом поле [33].

Учитывая эти факторы, в акцепторное кольцо красителя были введены атом Cl ($R_2'OH$ и $(HO–CH_2CH_2)_2N–R_2''$), объемный бензтриазольный фрагмент ($R_6'OH$) или феноксигруппы ($HO–CH_2CH_2)_2N–R_6''$) и ($HO–CH_2CH_2)_2N–R_7''$), которые могли бы препятствовать пространственному сближению и центросимметричной агрегации боковых хромофорных групп в полимерах.

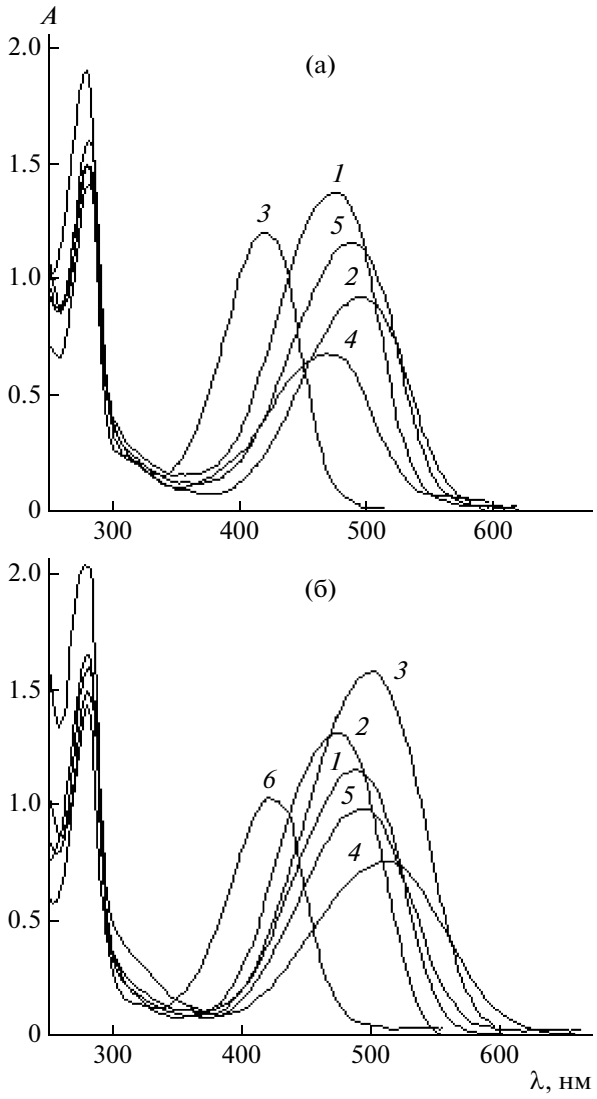


Рис. 1. Спектры поглощения хромофоров в ТГФ. а: *1* – $R_4'OH$, *2* – $R_3'OH$, *3* – $R_7'OH$, *4* – $R_6'OH$, *5* – $R_5'OH$; б: *1* – $(HO–CH_2CH_2)_2–N–R_5''$, *2* – $(HOCH_2CH_2)_2–N–R_4''$, *3* – $(OHCH_2CH_2)_2–N–R_7''$, *4* – $(HOCH_2CH_2)_2–N–R_2''$, *5* – $(HOCH_2CH_2)_2–N–R_3''$, *6* – $(HOCH_2CH_2)_2–N–R_8''$.

Введение объемного бензтриазольного заместителя в акцепторный фталонитрильный фрагмент хромофорной группы R_3' вызывает коротковолновый сдвиг на 28 нм максимума полосы поглощения (рис. 1а, кривая *4*), указывающий на получение хромофора ($R_6'OH$) с более слабыми акцепторными свойствами по сравнению с ($R_3'OH$). В случае феноксизамещения ($(HOCH_2CH_2)_2N–R_7''$) происходит небольшой (на 6 нм) батохромный сдвиг того же максимума (рис. 1б, кривая *3*). В качестве хромофоров использовали также про-

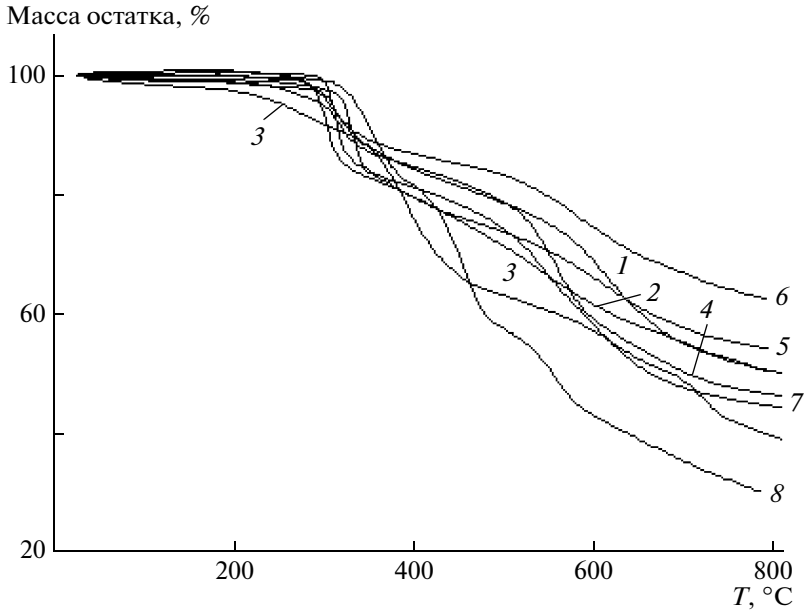


Рис. 2. Кривые ТГА: *1* – ПИ-IV (Q_1–R'_3), *2* – ПИ-I (Q_5–R'_2), *3* – ПИ-V (Q_1–R'_7), *4* – ПИ-I (Q_3–R'_2), *5* – ПИ-II (Q_1–R'_3), *6* – ПХ-I (R'_2), *7* – ПИ-V (Q_5–R'_3), *8* – ПИ-VI (Q_3–R''_4).

изводные α,β-ненасыщенного кетона (халкона) (R'_7OH и $(HOCH_2CH_2)_2N$–R''_8), имеющие несимметричное строение и содержащие донорные и акцепторные группы. Низкомолекулярный аналог этих хромофоров 4-амино-4'-бромхалкон в кристаллическом состоянии обладает сильной квадратичной оптической нелинейностью, а в поляризованных пленках поли(арилэфирхалконов) и полиамидоимида с халконовым хромофором ($(HOCH_2CH_2)_2N$–R''_8) ранее наблюдали генерацию второй гармоники [40–42].

Термические и нелинейно-оптические свойства полиимидов и их структура

Температура термического разложения хромофорсодержащих ПИ (T_5 = 290–350°C), обусловленного началом распада хромофорных групп (рис. 2), на ~100°C превышала их T_c (170–218°C), что дало возможность проводить полинг образцов при температурах не выше 210°C. ПХ-I имели T_c выше 250°C, что не позволило оптимизировать условия полинга. В результате поляризованные пленки этих полимеров давали менее интенсивные сигналы генерации второй гармоники по сравнению с полиимидами (табл. 1).

Степень ориентационной упорядоченности хромофорных групп синтезированных полимеров, рассчитанная по формуле (1), составляла 13–30%.

Незначительные изменения сигнала второй гармоники при двумерном сканировании поверхности образцов сфокусированным лазерным пучком свидетельствовали о хорошей однородности исследуемых пленок. Отсутствие излучения гармоники, поляризованного перпендикулярно плоскости падения, и характер угловых зависимостей показали, что в плоскости пленок нет полярных направлений, но перпендикулярно этой плоскости существует полярная ось бесконечного порядка. Это указывает на симметрию ∞mm, при которой отличны от нуля только три независимых коэффициента d_{31}, d_{15} и d_{33}; (1, 2, 3) $\rightleftharpoons$ (*x, y, z*), оси *x* и *y* лежат в плоскости пленки. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных зависимостей интенсивности генерации второй гармоники от угла падения лазерного излучения на образец достигалось при $d_{31} \approx d_{15} \approx d_{33}/3$, что характерно для указанной выше симметрии и слабой частотной дисперсии. Измеренные коэффициенты генерации второй гармоники d_{33} целого ряда поляризованных пленок ПИ достигали достаточно высоких значений в несколько десятков пикометров на вольт (табл. 1). Значения d_{33} зависели не только от температуры и напряжения на игле в процессе полинга, но и весьма значительно от толщины образцов.

Температуру полинга варьировали с учетом того, что в области T_c в результате возрастания молекулярной подвижности макроцепей ПИ достигается увеличение степени нецентросимметричной ориентации хромофорных групп электрическим полем, но в то же время в условиях высоких температур происходит рост удельной

проводимости полимеров, ухудшаются их диэлектрические свойства, что в свою очередь отрицательно влияет на ориентационный эффект. Полимер ПИ-II на основе Q_1 и R_2' имеет хорошую температурно-временную стабильность нелинейного отклика: коэффициент d_{33} изменялся лишь на 7% при прогревании полимерной пленки при 125°C в течение 110 ч, а затем длительное время оставался неизменным. Жесткоцепной характер полимерных цепей ПИ и их относительно низкая подвижность обусловливают высокую релаксационную устойчивость наведенного ориентационного порядка хромофорных групп.

Халконсодержащие полиимиды ПИ-I и ПИ-V имеют самые низкие среди изученных полимеров коэффициенты $d_{33} = 2.5–7.1$ пм/В. С уменьшением температуры полинга от 175 до 130°C значения d_{33} несколько возрастают. Вероятно, вблизи температуры стеклования этих полиимидов (T_c = = 186°C) и при длительном прогревании частично протекает побочная реакция раскрытия двойных связей, на что косвенно указывает кажущийся высокий коэффициент ориентации (~30%), рассчитанный по формуле (1) (при раскрытии двойных связей, как и при ориентации хромофоров, уменьшается интенсивность их длинноволновой полосы поглощения). Данные термогравиметрического анализа также подтверждают это заключение (рис. 2, кривая *3*). Введение халконовых групп через алкиламиногруппу в боковые цепи полиимидов привело к заметному понижению их термостойкости по сравнению с ароматическими полиимидами и полиамидоимидами, содержащими эти группы в основных или боковых цепях [42].

Из сопоставления значений d_{33} для ПИ-I, ПИ-III, ПИ-IV можно сделать вывод, что лишенные осевой симметрии хромофорные группы R_2' и R_3' имеют преимущество перед более симметричной группой R_1'. Полуэмпирические расчеты методом PM-3 [43] показывают, что хромофоры $R_1'OH$ и $R_3'OH$ обладают близкими значениями молекулярной гиперполяризуемости (22.4×10^{-30} esu и 20.6×10^{-30} esu соответственно). Возможно, усиление нелинейного отклика хромофорсодержащих полиимидов при замене хромофорных групп R_1' на R_3' вызвано тем, что нитрильная группа в *мета*-положении к азо-мостику создает стерические затруднения для центросимметричной агрегации хромофоров. Введение объемного акцепторного бензтриазольного фрагмента в акцепторное кольцо хромофорной группы R_6' привело к резкому понижению степени ориентационной упорядоченности хромофоров при полинге и, как следствие, к падению величины d_{33}, при одновременном улучшении растворимости хромофорсодержащих ПИ и однородности пленочного покрытия.

Полученные результаты согласуются с известными из литературы данными о том, что с увеличением концентрации ковалентно присоединенных хромофорных групп в полимерах не всегда удается достигнуть повышения сигналов генерации второй гармоники из-за усиления дипольдипольных взаимодействий хромофоров, приводящих к их центросимметричной агрегации [2, 43]. Так, смешанные ПИ (ПИ-VI) имеют наибольшую степень загруженности хромофорами, но при этом их значения d_{33} не превышают 10–18 пм/В (за исключением тонких пленок полимера ПИ-VI-R_3'', для которого $d_{33} = 62$ пм/В). Смещение полос поглощения хромофорных групп на ~30 нм в коротковолновую область по сравнению с другими хромофорсодержащими ПИ свидетельствует о наличии сильных взаимодействий в полимерах.

ПИ-VI с хромофорными группами R_7'', содержащими объемный 4-*трет*-бутил-фенокси-заместитель, имеют существенно более высокие значения d_{33}, чем ПИ той же серии с хромофорными группами R_3'' (при тех же условиях приготовления образцов). Следовательно, положительный изолирующий эффект боковой группы, препятствующей агрегации хромофоров, подтверждает влияние стерики хромофоров на нелинейные оптические свойства хромофорсодержащих ПИ.

Необходимо отметить высокие значения d_{33} для ПИ-I (на основе Q_1, Q_2, Q_4, Q_5), ПИ-II, ПИ-IV и ПИ-V с редко используемым для этих целей промышленным красителем DR-13 (хромофорные группы R_2'). Эти полимеры имели в 2–3 раза более высокие значения d_{33}, чем аналогичные ПИ, содержащие хорошо исследованный промышленный краситель DR-1 (хромофорные группы R_1'). При наличии атома Cl в акцепторном кольце хромофоров $R_2'OH$ и $(HO–CH_2CH_2)_2N–R_2''OH$ наблюдается длинноволновое смещение полосы $\pi–\pi^*$-перехода хромофора (а также и хромофорных групп ПИ) на 22 нм по сравнению с хромофорами R_1' OH и $(HO–CH_2CH_2)_2N–R_1''$ вследствие увеличения степени смещения электронной плотности от электронодонорного к электроноакцепторному концу хромофора. Наряду с изменением электронных свойств введение Cl приводит к нарушению осевой симметрии красителя. Поэтому наблюдаемое повышение нелинейного отклика хромофорсодержащих ПИ может быть также связано и с понижением центросимметричной агрегации хромофорных групп и, как следствие, более эффективной их ориентацией в процессе полинга.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что удлинение повторяющегося мономерного звена макромолекулы также может способствовать уменьшению агрегации хромофорных групп за счет их пространственного удаления друг от друга. Так, использование недорогого четырехъядерного диангидрида Q_5 в синтезе хромофорсодержащих ПИ привело к понижению массовой доли хромофора в нем по сравнению с другими хромофорсодержащими ПИ, но при этом в большинстве случаев наблюдалось повышение нелинейного отклика полимеров.

Влияние изомерии положения групп CN в хромофорных звеньях R'_3–R'_5 на нелинейные оптические свойства хромофорсодержащих ПИ было исследовано в ряду ПИ-V. При замене R'_3 на R'_5 величина d_{33} резко падает от 23.8 до 3.8 пм/В, что, очевидно, связано с уменьшением длины сопряжения в хромофорной группе R'_5 по сравнению с R'_3. Относительно большое значение $d_{33} = 16$ пм/В наблюдалось при использовании изофталонитрильной хромофорной группы (R'_4), несмотря на то, что нитрильные группы при этом выведены из сопряжения с азогруппой. Вероятно, в данном случае расположение нитрильных групп способствует уменьшению агрегации хромофорных фрагментов.

Отметим, что ПИ-V на основе диангидрида Q_1 часто образуют недостаточно качественные пленочные покрытия. Поэтому для улучшения качества пленок был синтезирован сополиимид, в котором 20 мол. % 3,5-диаминобензойной кислоты заменили на 4,4'-диаминотрифениламин. В качестве хромофора использовали DR-13 (R'_2OH). При этом d_{33} у сополиимида возросло на 40% по сравнению с исходным ПИ-V-Q_1-R'_2 (от 16 до 23 пм/В).

В целом близкий уровень оптической нелинейности ПИ-I, ПИ-II и ПИ-V, несмотря на более высокую степень замещения у последнего, указывает на относительное преимущество гибких простых эфирных связей в качестве спейсеров, отделяющих хромофор от основной цепи в ПИ-I и ПИ-II перед более жесткими сложноэфирными группами, которые играют роль таких спейсеров в ПИ-V. Тем не менее преимущество ПИ-V заключается в большей доступности исходных мономеров, особенно при использовании диангидрида Q_5.

Что касается ПИ-III, то наличие в них трифенилметановой группы способствовало улучшению их растворимости по сравнению с ПИ-IV и ПИ-V, но в то же время не наблюдалось снижения жесткости полимерных цепей и роста сигналов генерации второй гармоники.

Светочувствительные свойства синтезированных полимеров

Полученные значения интегральной светочувствительности $S'_{0.1}$ и параметров процесса фотогенерации свободных носителей заряда (радиуса термализации $r_т$, квантового выхода образования связанных пар носителей заряда η_0 и квантового выхода свободных носителей заряда η) представлены в табл. 2. Светочувствительность не содержащих хромофорных групп исходных ПИ и ПХ обусловлена их способностью образовывать межцепные комплексы с переносом заряда [25]. Величины $S'_{0.1}$ и η, а также спектральная светочувствительность $S_{0.1}$ исходных полимеров (рис. 3а, 3б, 3в) проявляют характерную для ПИ зависимость от донорно-акцепторных свойств мономерного звена полимера. При неизменном акцепторном бисфтальимидном звене (Q_1) величины $S'_{0.1}$, $S_{0.1}$ и η изменяются по мере возрастания донорных свойств диаминных фрагментов мономерного звена ПИ в ряду ПИ-V < ПИ-I < ПИ-II (ПИ-V-Q_1: $S'_{0.1} = 0.10 \times 10^{-3}$ (лк с)$^{-1}$, $\eta = 0.01$) В ряду ПИ-I высокие значения $S'_{0.1}$ наблюдаются у образца 2, содержащего мономерное звено с более выраженными акцепторными свойствами.

Введение красителей в элементарное звено полимеров приводит к увеличению значений $S'_{0.1}$ и изменению вида спектров светочувствительности. Спектры $S_{0.1}$ повторяют спектры поглощения полимеров в области 400–600 нм, при этом значения $S_{0.1}$ для хромофорсодержащих ПИ в области максимума полосы поглощения увеличиваются по сравнению с исходными ПИ более, чем на порядок ($S_{0.1} = 3–4 \times 10^5$ см^2/Дж). Относительно высокий уровень светочувствительности полиимидов на основе диангидрида Q_5 со слабо выраженными акцепторными свойствами указывает на влияние структурного фактора ПИ на $S_{0.1}$. Введение в ПИ халконовых хромофорных групп (R'_7) приводит к наименьшей спектральной светочувствительности $S_{0.1}$ (рис. 3а, кривая *11*; рис. 3б, кривая *5*).

ПИ-VI характеризуются меньшими значениями $S_{0.1}$ (рис. 3б). Заметное понижение величин $S_{0.1}$ и η наблюдалось при введении в ПИ-VI хромофора $(HOCH_2CH_2)_2N–R''_7$, содержащего 4-*трет*-бутил-феноксигруппу (рис. 3б, кривая *6*). Очевидно, большой объем хромофора приводит к затруднению транспорта фотогенерированных носителей заряда в полимере.

Необходимо отметить, что наблюдается корреляция величин $S_{0.1}$ с нелинейными оптическими свойствами хромофорсодержащих ПИ, а именно, более эффективную фотогенерацию носителей

Таблица 2. Интегральная светочувствительность $S'_{0.1}$, и параметры фотогенерации носителей зарядов полиимидов и полихиназолонов

Образец, №	Полимер	$S'_{0.1} \times 10^3$, (лк с)$^{-1}$	η	r_T, нм	η_0
1	ПИ-I (Q_1)	0.21	0.03	2.0	0.06
2	ПИ-I (Q_3)	0.76	0.07	2.0	0.15
3	ПИ-I (Q_5)	0.46	0.05	2.2	0.11
4	ПИ-II (Q_1)	0.40	0.06	2.1	0.11
5	ПИ-II (Q_5)	0.60	0.06	2.2	0.12
6	ПИ-IV (Q_5)	0.48	0.06	2.0	0.12
7	ПИ-V (Q_5)	0.75	0.07	2.0	0.14
8	ПИ-I ($Q_1-R'_2$)	32	0.15	2.5	0.26
9	ПИ-I ($Q_1-R'_3$)	15	0.11	2.8	0.16
10	ПИ-I ($Q_2-R'_2$)	15	0.10	2.5	0.18
11	ПИ-I ($Q_2-R'_3$)	12	0.08	2.6	0.14
12	ПИ-I ($Q_3-R'_1$)	5.7	0.05	2.5	0.09
13	ПИ-I ($Q_3-R'_2$)	21	0.12	2.5	0.21
14	ПИ-I ($Q_5-R'_1$)	4.5	0.05	2.5	0.09
15	ПИ-I ($Q_5-R'_2$)	32	0.16	2.7	0.28
16	ПИ-II ($Q_1-R'_2$)	20	0.12	2.6	0.22
17	ПИ-II ($Q_1-R'_3$)	15	0.11	2.8	0.19
18	ПИ-II ($Q_5-R'_2$)	41	0.05	2.7	0.09
19	ПИ-III ($Q_1-R'_1$)	11	0.09	2.5	0.17
20	ПИ-III (Q_5-R')	10	0.08	2.7	0.13
21	ПИ-IV ($Q_3-R'_2$)	8.2	0.09	2.6	0.14
22	ПИ-IV ($Q_5-R'_3$)	7.0	0.07	2.7	0.14
23	ПИ-V ($Q_5-R'_3$)	7.0	0.08	2.8	0.14
24	ПИ-V ($Q_3-R'_6$)	8.5	0.08	2.7	0.14
25	ПИ-V ($Q_3-R'_1$)	6.4	0.06	2.5	0.095
26	ПИ-V ($Q_3-R'_2$)	7.2	0.07	2.5	0.11
27	ПИ-V ($Q_5-R'_2$)	8.6	0.08	2.8	0.14
28	ПИ-V ($Q_5-R'_1$)	18	0.12	2.5	0.19
29	ПИ-VI ($Q_3-R''_4$)	2.0	0.04	2.5	0.06
30	ПИ-VI ($Q_3-R''_2$)	12	0.11	2.6	0.20
31	ПИ-VI ($Q_3-R''_5$)	8.0	0.06	2.5	0.11
32	ПХ-I (R'_2)	7.5	0.07	2.8	0.12
33	ПХ-II (R'_2)	1.5	0.02	2.8	0.4
34	ПХ-I	10	0.10	2.0	0.2

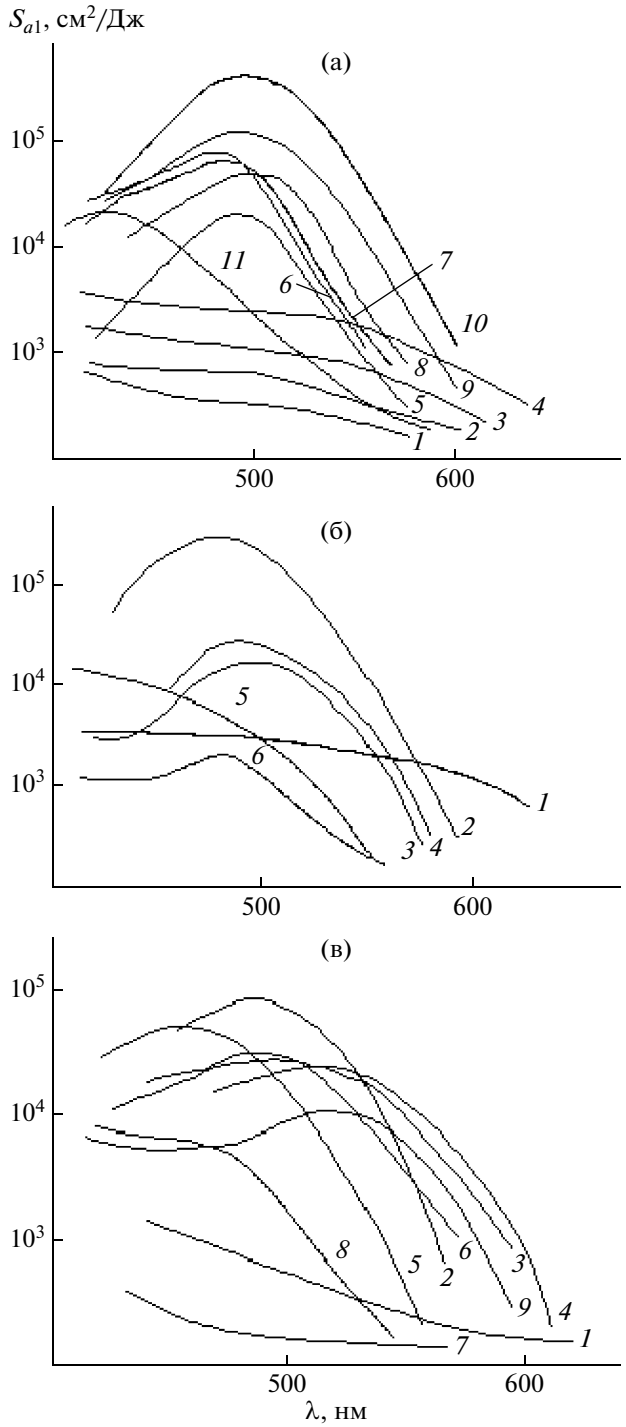


Рис. 3. Спектральная светочувствительность полиимидов. а: ПИ-I, *1* – (Q_1), *2* – (Q_2), *3* – (Q_5), *4* – (Q_3), *5* – (Q_2–R'_2), *6* – (Q_5–R'_1), *7* – (Q_5–R'_3), *8* – (Q_1–R'_2), *9* – (Q_3–R'_2), *10* – (Q_5–R'_2), *11* – (Q_1–R'_7); б: *1* – ПИ-II (Q_5), *2* – ПИ-II (Q_5–R'_2), *3* – ПИ-VI (Q_3–R''_2), *4* – ПИ-VI (Q_3–R''_5), *5* – ПИ-VI (Q_3–R''_8), *6* – ПИ-VI (Q_3–R''_7); в: ПИ-V, *1* – (Q_5), *2* – (Q_5–R'_1), *3* – (Q_5–R'_2), *4* – (Q_5–R'_3), *5* – (Q_1–R'_5), *6* – (Q_3–R'_1), *7* – (Q_1), *8* – сополиимид(Q_1), *9* – сополиимид(Q_1–R'_2).

заряда проявляют полиимиды с хромофорными группами R'_2.

Можно предположить, что введение в полимеры π-сопряженных хромофоров не только увеличивает эффективность фотогенерации вследствие внутримолекулярного разделения зарядов в хромофорах при их возбуждении в области π–π*-перехода, но и способствует увеличению дрейфовой подвижности фотогенерированных дырок благодаря наличию в хромофорах электронодонорных третичных аминогрупп, что ведет к возрастанию фотопроводимости полимеров. О влиянии электронодонорных групп исходных не содержащих хромофоров полимеров на их светочувствительность свидетельствует также тот факт, что при замене 20 мол. % диаминобензойной кислоты в ПИ-V-Q_1 на 4,4'-диаминотрифениламин, т.е. при переходе от ПИ-V-Q_1 к сополиимиду, светочувствительность $S_{0.1}$ увеличилась в 1.5 раза. При введении хромофорных групп R'_2 в сополиимид величина $S_{0.1}$ возрастала на порядок, а максимум спектральной светочувствительности смещался в длинноволновую область (рис. 3в, кривые *8* и *9*).

Из сравнения образцов ПИ-I (1–3 и 8–14), ПИ-II (4–5 и 16–18), ПИ-IV (6 и 21, 22) и ПИ-V (7 и 23–28) видно, что в результате присоединения хромофорных групп к указанным полимерам наблюдается увеличение значений радиусов термализации $r_т$ от 2.0 до 2.5–2.8 нм и квантовых выходов η и $η_0$, что характерно для сенсибилизированного фотолиза. Эти результаты могут быть связаны с образованием эксиплекса фотовозбужденного хромофора с электронодонорным диаминным фрагментом мономерного звена ПИ, что приводит к увеличению области термализации энергии фотовозбуждения. Полученные данные свидетельствуют о том, что хромофорные группы участвуют в формировании межцепных комплексов переноса заряда.

Таким образом, целый ряд полученных в настоящей работе полимерных материалов являются перспективными для использования в оптических удвоителях частоты, электрооптических модуляторах и переключателях, а также в качестве регистрирующих сред для устройств записи и хранения информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nonlinear Optics of Organic Moleculas and Polymers/ Ed. by H.S. Halwa, S. Miyama. Boca Raton: CRS Press, 1997.
2. *Dalton L.R.* // Adv. Polym. Sci. 2002.V. 158. P. 1.
3. *Hiroaki K., Masaki K., Takao T., Mitsunor H.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2002. V. 45. № 4. P. 865.
4. *Kim S.K., Hyng Y.C., Se B.J., Geari K., Yuan W., Bornic B., Fetterman H.R.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87: 061112. P. 1.

5. *Dalton L.R* //. Organic Electro-Optic Materials. Boca Raton: CRS Press, 2007.
6. *Baek W.S., Lee H.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 3. P. 1194.
7. *Evants C.C., Baters E.C., Ward M.D.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 1. P. 236.
8. *Tian Y.Q., Chen C.Y., Haller M.A., Tucker N.M., Ka J.W., Luo J.D., Huang S., Jen A.K.Y.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 1. P. 97.
9. *Суповицкий К.Ю., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 6. С. 515.
10. *Cho M.J., Choi D.H., Silivan P.A., Akelaitis A.J.P., Dalton L.R.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 11. P. 1013.
11. *Yu D., Gharavi A., Yu L.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 47. P. 11680.
12. *Kim H.K., Moon I.K., Lee H.-J., Han S.-G., Won J.H.* // Polymer. 1998. V. 39. № 8–9. P. 1719.
13. *Saadeh N., Yu D., Wang L.M., Yu L.P.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 9. P. 1865.
14. *Chen T.-A., Jen A.K.-J., Gai Y.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 535.
15. *Yu D., Yu L.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6718.
16. *Lee H.J., Lee M.-H., Han S.H., Kim H.-J., Anh J.-N., Lee F.-M., Won J.N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 2. P. 301.
17. *Saadeh H., Gharavi A., Yu D., Yu L.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 18. P. 5403.
18. *Van den Broeck K., Verbiest T., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 12. P. 2629.
19. *Van den Broeck K., Verbiest T., Degryse J., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3315.
20. *Kim T.-D., Lee K.-S., Lee G.U., Kim O.-K.* // Polymer. 2000. V. 41. № 14. P. 5237
21. *Belfield K.D., Najjar O., Sriram S.R.* // Polymer. 2000. V. 41. № 13. P. 5011.
22. *Lee G.U., Jang H.-N., Lee J.-Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 9. P. 3078.
23. *Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Якиманский А.В., Александрова Е.Л., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1524.
24. *Ueda M., Nakayama T.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6431.
25. *Носова Г.И., Ртищев Н.Н., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Галактионова Е.Ф., Ромашкова К.А., Смирнов Н.Н., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 723.
26. *Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Доброхотов О.В., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В.* // Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 8. С. 86.
27. *Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В., Абрамов И.Г., Лысенко В.Б., Моковкина О.В., Горбань Н.Б.* Пат. 2369597. Россия. 2009 // Б.И. 2009. № 28.
28. *Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Воронько М.Н., Абрамов И.Г.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 9. С. 1551.
29. *Майзлиш В.Е., Балакирев А.Е., Шишкина О.В., Шапошников Г.П.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 2. С. 274.
30. *Фирц-Давид Г.Э., Бланже Л.* Основные процессы синтеза красителей. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 240.
31. *Ивановский С.А., Абрамов И.Г., Смирнов А.В., Дорогов М.В.* Пат. 2167855. Россия // Б.И. 2001. № 15.
32. *Abramow I.G., Ivanovskii S.A., Dorogov M.V,. Smirnov A.V., Abramova M.B.* // Mendeleev Commun. 2000. № 2. P. 78.
33. *Li Z., Li Z., Di C., Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Zhang K., Liu Y., Ye C., Qin J.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 20. P. 6951.
34. *Li Z., Yu G., Li Z., Liu Y., Ye C., Qin J.* // Polymer. 2008. V. 49. № 4. P. 901.
35. *Ju H.K., Lin J.S., Yoon S.C., Lee C., Choi B.P., Park S.K., Kim D.W.* // Macromol. Symp. 2007. V. 249–250. P. 21.
36. *Li Q., Yu G., Hung J., Liu H., Li Z., Yr C., Liu Y., Qin J.* // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. № 10. P. 798.
37. *Kwon O.-P., Rezzonico D., Kwon S.-J., Jazbinsek M., Gunter P.* // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. № 7. P. 2219.
38. *Zeng Q., Li Z., Li Zh., Ye C., Qin J., Tang B.Z.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 16. P. 5634.
39. *Luo J., Haller M., Li H., Tang H.-Z., Jen A.K.-Y., Jakka K., Chou C.-H., Shu C.-F.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 2. P. 248.
40. *Агринская Н.В., Кудрявцев В.В., Лукошкин В.А., Носова Г.И., Соловская Н.А., Якиманский А.В.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 11. С. 2884.
41. *Tao X.T., Watanabe T., Kono K., Deguchi T., Nakayama M., Miyata S.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 6. P. 1326.
42. *Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Лукьяшина В.А., Сидорович А.В., Гофман И.В., Александрова Е.Л., Абалов В.И., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 900.
43. *Dalton L.R.* // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 7–8. P. 1421.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 332–338

УДК 541(64+49):54.6.93

НОВЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛИГАНДЫ С БОКОВЫМИ ПИРИДИЛ-ХИНОЛИНОВЫМИ ГРУППАМИ И ИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ИРИДИЕМ[1]

© 2011 г. М. Я. Гойхман, И. В. Подешво, Н. Л. Лорецян, Т. Д. Ананьева, Р. Ю. Смыслов, Т. Н. Некрасова, М. А. Смирнов, Е. Н. Попова, А. В. Якиманский

Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.02.2010 г.
Принята в печать 03.06.2010 г.

На основе метакрилоильного производного гидразида 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты синтезированы сополимеры N-винилкарбазола и метилметакрилата с боковыми пиридил-хинолиновыми группами. Показано, что сополимеры образуют стабильные металлополимерные комплексы с $Ir(ppy)_2Cl$ (ppy – 2-фенилпиридин). Исследованы спектральные и фотолюминесцентные свойства металлополимерных комплексов.

Среди большого ряда комплексов переходных металлов с полимерами, содержащими органические лиганды в основной цепи или в боковых группах, повышенный интерес исследователей привлекают металлополимерные комплексы на основе иридия.

В литературе комплексы иридия(III) принято разделять на два класса. К первому относят нейтральные комплексы, содержащие циклометаллированные фрагменты [1]. Эти соединения обладают высоким квантовым выходом люминесценции и являются перспективными для изготовления высокоэффективных электролюминесцентных приборов. К другому классу относят катионные иридиевые комплексы с такими бидентантными лигандами, как, например, 2,2'-дипиридин, 1,10-фенантролин [2]. Их синтез осуществляют в более мягких условиях по сравнению с соединениями первой группы. Они также обладают хорошими фотофизическими свойствами, а ионный характер придает им достаточно высокую растворимость в полярных органических растворителях. Нам представлялось интересным получить металлополимерные катионные комплексы иридия на полимерных матрицах, содержащих в качестве боковых групп новые лиганды – фрагменты 2-пиридил-хинолина. В данном случае полимерная матрица, содержащая структурные элементы, способные к координации с ионом металла, может служить полидентатным макролигандом, образующим полиядерные металлокомплексы с регулируемыми свойствами.

Структура и свойства люминесцирующих комплексов иридия с низкомолекулярными лигандами (2-фенилпиридином, бипиридилом, терпиридилом) достаточно детально изучены [3–6]. В литературе описаны низкомолекулярные комплексы иридия, обладающие интенсивной люминесценцией в красной [7], синей [8] и зеленой [9] областях спектра. Отмечается, что важнейшей особенностью указанных соединений (в отличие от комплексов редкоземельных металлов) является зависимость положения полосы люминесценции от химической структуры лиганда. Это дает возможность “тонкой настройки” фотофизических свойств комплексов и позволяет получать соединения с прогнозируемыми характеристиками [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка исходных соединений и растворителей

Изатин, 2-ацетилпиридин, гидразин-гидрат, метакрилоилхлорид, метилметакрилат (товарные продукты фирмы “Aldrich”) не подвергали допол-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 09-03-00408 и 09-03-121173-офи_м).

E-mail: goikhman@hq.macro.ru (Гойхман Михаил Яковлевич).

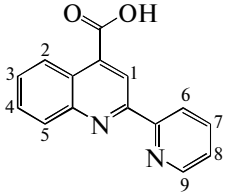
нительной очистке. Этанол сушили над гидридом кальция, очищали простой перегонкой ($T_{кип}$ = = 78°C), ДМФА сушили над гидридом кальция, перегоняли под вакуумом ($T_{кип}$ = 55°C при 3 мм рт. ст.).

Синтез двуядерного иридиевого комплекса с 2-фенилпиридином $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ проводили по методике [11].

Синтез 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты по реакции Пфитцингера

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 104 мл 33%-ного водного раствора KOH и 20 г (0.136 моля) изатина и перемешивали суспензию до полного растворения осадка. Затем в раствор добавляли 14.9 мл (0.124 моля) 2-ацетилпиридина и 104 мл этанола. Полученный раствор нагревали при кипении 12 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Раствор разбавляли 200 мл воды, кипятили без обратного холодильника 30 мин для удаления этанола, охлаждали, трижды экстрагировали серным эфиром порциями по 200 мл, повторно кипятили 30 мин без обратного холодильника для удаления остатков серного эфира и подкисляли 10%-ной соляной кислотой до pH 5.

Выпавший осадок 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты отфильтровывали, сушили, перекристаллизовывали из 200 мл этанола. Кристаллы белого цвета, $T_{пл}$ = 310°C, выход 21 г (62%).

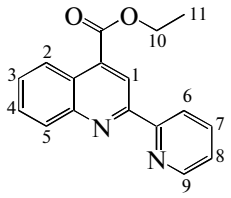


Найдено, %: C 71.94; H 4.07; N 11.13; O 12.86.
Для $C_{15}H_{10}N_2O_2$
вычислено, %: C 71.99; H 4.03; N 11.19; O 12.79.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 9.0 (с, 1H, H(1)), 8.78 (д, 2H, H(2), H(5)), 8.62 (д, 1H, H(9)), 8.2 (д, 1H, H(6)), 8.05 (т, 1H, H(3)), 7.85 (т, 1H, H(4)), 7.72 (т, 1H, H(8)), 7.55 (т, 1H, H(7)). Спектр ИК (ν, см$^{-1}$): 3475 (O–H), 2062, 1696 (C=O), 1588, 1475 (C=C, аром.), 1280 (C–O), 757 (C–H).

Синтез этилового эфира 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты

3.5 г (0.029 моля) 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты растирали с 75 мл этилового спирта, насыщенного HCl (концентрация HCl 25%). При этом образовывалась трудно растворимая солянокислая соль 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты, которая за 24 ч переходила в раствор. Этот раствор выпаривали при 60°C на плоской фарфоровой чашке. Остаток растворяли в воде и высаживали эфир, добавляя соду. Продукт кристаллизовывали из 20 мл этанола. Кристаллы белого цвета, $T_{пл}$ = 310°C, выход 3 г (77%).

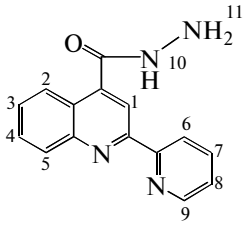


Найдено, %: C 73.40; H 5.02; N 10.02; O 11.56.
Для $C_{17}H_{14}N_2O_2$
вычислено, %: C 73.37; H 5.07; N 10.07; O 11.50.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 9.0 (с, 1H, H(1)), 8.7 (д, 2H, H(2), H(5)), 8.65 (д, 1H, H(9)), 8.3 (д, 1H, H(6)), 8.1 (т, 1H, H(3)), 7.8 (т, 1H, H(4)), 7.68 (т, 1H, H(8)), 7.5 (т, 1H, H(7)), 1.3 (т, 3H, H(11)), 4.3 (к, 2H, H(10)). Спектр ИК (ν, см$^{-1}$): 2066 (аром.), 1730 (C=O), 1586 (C=C, аром.), 1460 (C–H, метил.), 765 (C–H аром.).

Синтез гидразида 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты

В одногорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 13.9 г (0.05 моля) этилового эфира 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты и 7.5 мл (0.15 моля) гидразингидрата. Суспензию нагревали на масляной бане в течение 40 ч при 105°C. По окончании нагревания осадок гидразида 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты отфильтровывали на фильтре Шотта, тщательно отжимали и перекристаллизовывали из 300 мл воды. Кристаллы белого цвета. $T_{пл}$= 301°C, выход 11 г (78%).

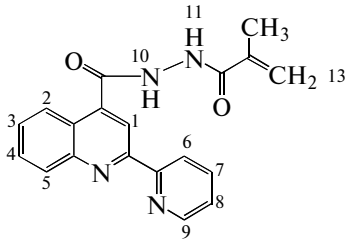


Найдено, %: C 68.19; H 4.56; N 21.19; O 6.06.
Для $C_{15}H_{12}N_4O$
вычислено, %: C 68.17; H 4.58; N 21.20; O 6.05.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 10.1 (с, 1H, H(10)), 8,85 (д, 1H, H(8)), 8,7 (д, 1H, H(9)), 8,6 (с, 1H, H(1)), 7,75–8,2 (м. 6H, H(2), H(3), H(4), H(5), H(6), H(7)), 4,75 (с, 1H, H(11)). Спектр ИК (ν, $см^{-1}$): 3250 (N–H), 2066 (аром.), 1650 (C=O), 1586 (C=C, аром.), 765 (C–H аром.).

Синтез 1-метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразина

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 1.04 г (0.0039 моля) гидразида 2-пиридил-хинолин-4-карбоновой кислоты, 4 мл N-метилпирролидона и 0.8 мл триэтиламина. Раствор охлаждали до –15°C (лед – соль) и в течение 30 мин прикапывали раствор 0.045 г (0.0045 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты в 3.8 мл N-метилпирролидона. После прикапывания раствор перемешивали при охлаждении еще 1 ч, добавляли 0.1 мл триэтиламина и оставляли на ночь. Раствор отфильтровывали от соли триэтиламина и высаживали в 50 мл воды. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали 200 мл воды, перекристаллизовывали из 5 мл смеси этанол : вода = 50 : 50, сушили на воздухе. Хлопья белого цвета. Выход 0.6 г (46%).



Найдено, %: C 68.20; H 4.56; N 21.22; O 6.02.
Для $C_{19}H_{16}N_4O_2$
вычислено, %: C 68.17; H 4.58; N 21.20; O 6.05.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 10.6 (с, 1H, H(10)), 10.4 (с, 1H, H(11)), 7.45–10.05 (м. 9H, H(1), H(2), H(3), H(4), H(5), H(6), H(7), H(8), H(9)), 5.5–6.0 (2с. 2H, H(13)), 2.0 (с. 3H, H(12)). Спектр ИК (ν, $см^{-1}$): 3250, 3100 (N–H), 2920 (CH_3), 2080 (аром.), 1670 (C=O), 1586 (C=C, аром.), 1150 (C=C, алиф.), 765 (C–H аром.).

Результаты анализа синтезированных соединений методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР ^{1}H однозначно подтверждают их строение и находятся в соответствии с данными, приведенными в литературе [12, 13].

Синтез (со)поли(N-винилкарбазол)-(1-метакрилоил-2-(2-пиридил)-4-карбоксихинолил) гидразина

В ампулу объемом 10 мл помещали 1.8 мл ДМАА и присыпали 0.05 г (0.000016 моля) 1-метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразина, 0.463 г (0.0024 моля) N-винилкарбазола и 0.006 г ДАК. Ампулу вакуумировали, запаивали и выдерживали в термостате 120 ч при 75°C. По окончании полимеризации раствор полимера высаживали в 100 мл смеси вода : метанол = 50 : 50, фильтровали, промывали водой, метанолом, сушили под лампой. Порошок белого цвета. Выход 0.38 г (74%).

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.6–3.5 (м. 5H протоны групп CH_2 и CH_3 метакриловых и N-винилкарбазольных звеньев), 4.5–8.8 (м. 16H, протоны N-винилкарбазольной и пиридил-хинолиновой групп). Из интенсивностей сигналов в областях 0.6–3.5 м.д. и 4.5–8.8 м.д. рассчитано соотношение звеньев в сополимере *n* : *m*, равное 95 : 5.

По аналогичной методике синтезировали (со)поли(метилметакрилат)(1-метакрилоил 2-(2-пиридил)-4-карбоксихинолил) гидразина.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.7–2.3 (м. 5H, протоны групп CH_2 и CH_3 метакриловых звеньев) 3.6 (с. 3H, OCH_3), 7.3–9.0 (м., 8H, протоны пиридил-хинолиновой группы). Соотношение звеньев в сополимере *n* : *m* составило 95 : 5.

Синтез металлополимерных комплексов и методики их исследования

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником, помещали раствор 0.2 г (0.001 моля (со)поли(N-винилкарбазол)-(1-метакрилоил-2-(2-пиридил)-4-карбоксихинолил) гидразина в 7.3 мл хлороформа. Добавляли раствор 0.0222 г (2.5×10^{-5} моля) комплекса $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ в 8.6 мл метанола, перемешивали 30 мин под аргоном, затем смесь кипятили в течение 12 ч, после чего полимер высаживали в гексан. Высаженный полимер красного цвета отмывали от избытка иридиевого комплекса экстракцией в этаноле и сушили под вакуумом. По аналогичной методике получали металлополимерный комплекс (со)поли(метилметакрилат)-(1-метакрилоил 2-(2-пиридил)-4-карбоксихинолил) гидразина.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ "Спектр", Санкт-Петербург) в диапазоне 250–500 нм в виде растворов комплексных соединений в хлороформе с концентрацией 4.2×10^{-4}, 2.3×10^{-4} и 8.1×10^{-6} моль/л для полимера, макромолекулярного комплекса и низкомолекулярного $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ соответственно. Длина оптического пути кюветы составляла 1 см.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре "Bruker IFS-88" (таблетки с KBr).

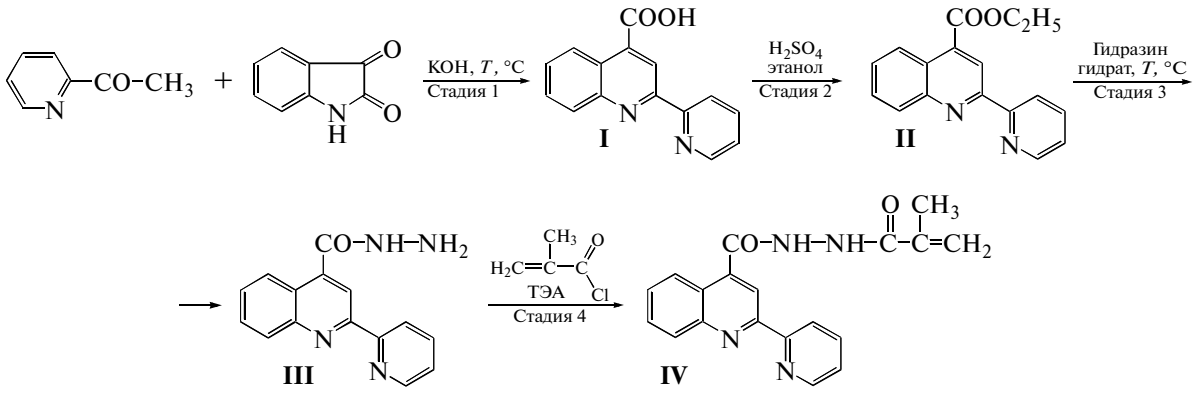
Спектры люминесценции записывали на спектрофотометре LS-100 (фирма PTI, Канада). Ширина щелей на входе и выходе 4 нм. Длину волны возбуждающего света варьировали от 380 до 230 нм.

Характеристическую вязкость [η] полимеров определяли вискозиметрическим методом на приборе Уббелоде (растворы в ДМФА).

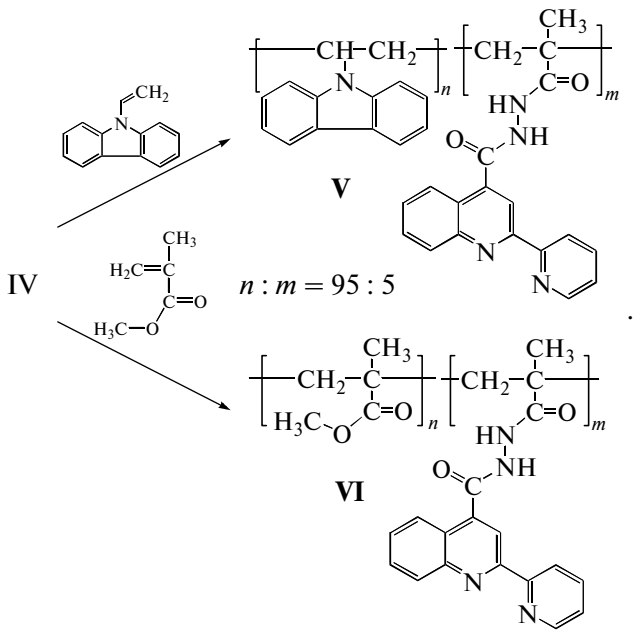
Испытания образцов проводили методами термического анализа на приборах фирмы NETZSCH TG 209 F1-Термомикровесы (T = 30–600°C, скорость нагревания 10 град/мин, инертная среда (аргон); расход аргона, пропускаемого через термомикровесы, 10 мл/мин, масса образцов 1–2 мг) и DSC 204 F1-Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока (T = = 30–270°C, скорость нагрева 10 град/мин, инертная среда (аргон); расход аргона, пропускаемого через образец, 25 мл/мин, расход аргона для обдува измерительной ячейки 70 мл/мин, масса образцов 2–3 мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пиридил-хинолиловые лиганды, как известно [12, 14, 15], широко применяются для получения низкомолекулярных комплексов с рутением, иридием и редкоземельными металлами, причем указанные комплексы обладают практически значимыми окислительно-восстановительными и люминесцентными характеристиками. В то же время публикации, посвященные синтезу полимеров с боковыми пиридил-хинолиловыми группами, в литературе встречаются очень редко [13]. Это, очевидно, связано с трудностями, возникающими при синтезе пиридил-хинолиловых мономеров. Отмечается, что для получения макромолекулярных лигандов с боковыми функциональными группами используется главным образом реакция радикальной полимеризации. Таким образом, на данном этапе работы перед нами стояла задача получения мономера винилового ряда, содержащего пиридил-хинолиловую группу. Эта задача была решена с помощью синтеза низкомолекулярного лиганда – 2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновой кислоты из изатина и 2-ацетилпиридина по реакции Пфитцингера. На основе указанной кислоты были получены мономер – метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразин и его сополимеры с N-винилкарбазолом и метилметакрилатом. Ниже приведена общая схема синтеза мономера, включающая четыре стадии: 1) получение 2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновой кислоты (I); 2) получение этилового эфира 2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновой кислоты (II); 3) получение гидразида (III); 4) получение 1-метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразина (IV).

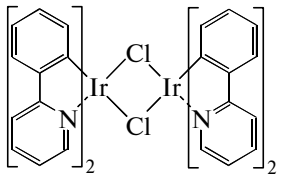


На основе синтезированного мономера методом радикальной полимеризации в растворе были получены сополи(N-винилкарбазол)-(метакрилоил)-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразин (V) и (со)поли(метилметакрилат)-(1-метакрилоил-2-(2-пиридил)-4-карбо-ксихинолил) гидразина (VI).

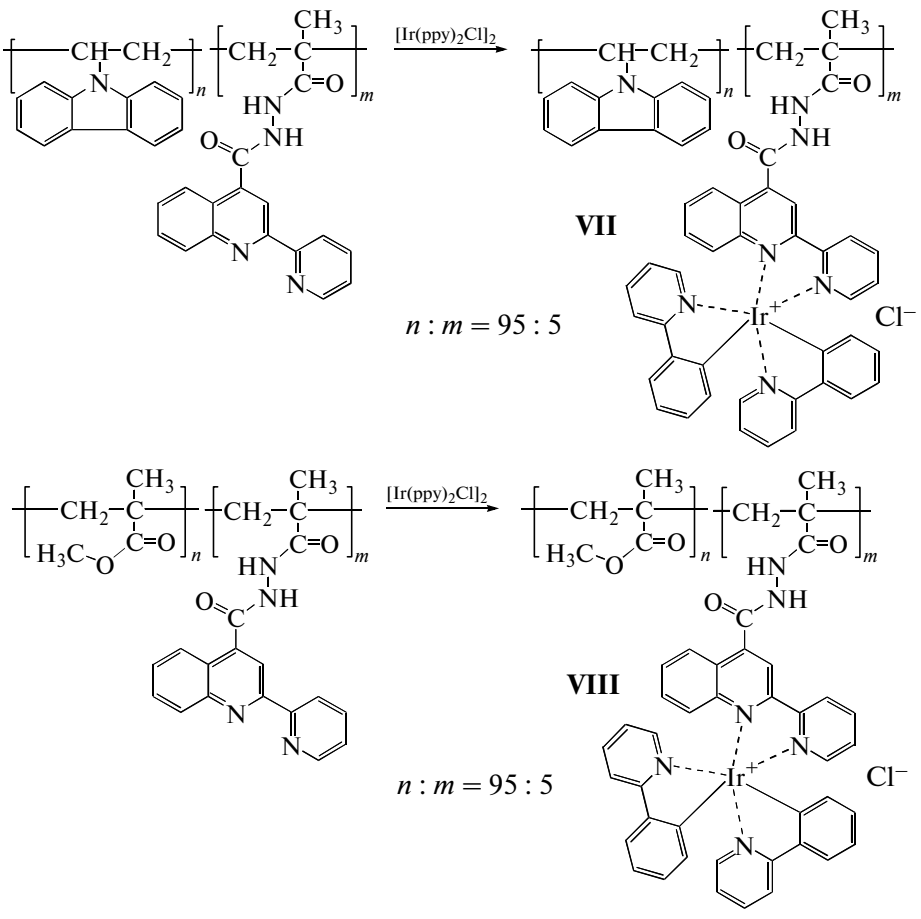


Синтезированные сополимеры содержат 5% звеньев с пиридил-хинолиновыми фрагментами. Характеристическая вязкость [η] сополимеров V и VI составляет 0.41 и 0.52 дл/г соответственно.

Удобным методом формирования металлополимерных комплексов иридия является реакция двуядерного мостикового комплекса [16]



с полимерами, содержащими способные к комплексообразованию с иридием лиганды [17, 18]. Взаимодействием сополимеров V и VI с двуядерным мостиковым комплексом $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ получены металлополимерные комплексы VII и VIII:



Металлополимерные комплексы VII и VIII представляют собой твердые соединения красного цвета, хорошо растворяющиеся в хлороформе, ТГФ, ДМФА, N-метилпирролидоне и образующие оптически прозрачные покрытия на стеклянных подложках.

В спектре ЯМР^{1}H металлополимерного комплекса VIII в области 6.0–9.0 м.д. появляется

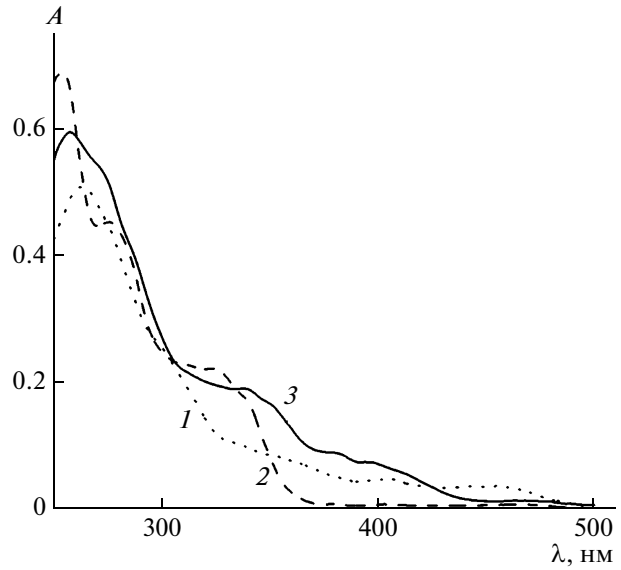


Рис. 1. Спектры поглощения мономерного иридиевого комплекса $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ (*1*) и полимеров VII (*2*) и VIII (*3*).

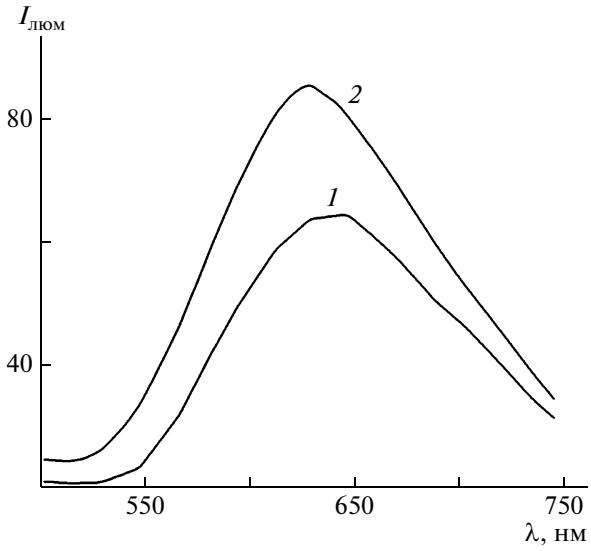


Рис. 2. Спектры люминесценции металлополимерных комплексов VIII (*1*) и VII (*2*).

мультиплетный сигнал, который следует приписать 2-фенил-пиридиновым группам, входящим в состав $[Ir(ppy)_2Cl]_2$. Необходимо подчеркнуть, что сигналы, отвечающие боковым 2-пиридилхинолиновым группам полимера, испытывают некоторое смещение (0.15–0.2 м.д.) в сильные поля. В спектрах ЯМР ^1H металлополимерного комплекса VII указанные сигналы скрыты интенсивным мультиплетным сигналом 4.5–8.8 м.д. N-винилкарбазольной группы.

Результаты исследования синтезированных соединений методом УФ-спектроскопии представлены на рис. 1 и в табл. 1. Из литературных данных [19] известно, что для растворов низкомолекулярных комплексов иридия с 2-фенилпиридином в CH_2Cl_2 наблюдается интенсивное поглощение с максимумом вблизи 270 нм, связанное с $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходом в 2-фенилпиридиновом лиганде. Низкомолекулярный комплекс $[Ir(ppy)_2Cl]_2$, растворенный в $CHCl_3$, имеет максимум поглощения при 263 нм, а исходный полимер VI – при 254 нм (табл. 1). При образовании иридиевого комплекса с макролигандом VI наблюдается смещение полосы поглощения полимера к 257 нм со значительным увеличением ее интенсивности по отношению к низкомолекулярному комплексу (рис. 1). Эти изменения, происходящие вследствие наложения полос поглощения полимера и присоединенного к иридию 2-фенилпиридина, подтверждают образование комплексного соединения VIII. Для комплекса VII, полученного на основе полимера V, подобных изменений в спектре обнаружить не удалось. Это обусловлено как близостью максимумов поглощения карбазольных фрагментов полимера V и иридиевого комплекса, так и значительно большим (почти в 9 раз) коэффициентом молярной экстинкции полимера V по сравнению с VI в данной области спектра.

При работах по синтезу и исследованию новых полимеров неизменно встает вопрос об особенностях их термического поведения, связанного с деструкционными процессами, определяющими температурные пределы их применения. Для решения поставленного вопроса в работе были применены методы термогравиметрического анализа и ДСК. Из сравнения показателей термостойкости, приведенных в табл. 2, следует, что процессы интенсивной термической деструкции в случае металлополимерных комплексов смещены в область более низких температур (на 80–100°C в случае VII и на 50–60°C в случае VIII) по сравнению с исходными полимерами. Этот факт следует связать с разложением металлополимерного ком-

Таблица 1. Спектроскопические характеристики полимеров с боковыми пиридил-хинолиновыми группами, их металлополимерных комплексов с $Ir(ppy)_2$ и низкомолекулярного комплекса $[Ir(ppy)_2Cl]_2$

Образец	$\lambda_{макс}$, нм	Коэффициент экстинкции ε, л/моль см
$[Ir(ppy)_2Cl]_2$	263	62000
Полимер V	260	14000
Полимер VI	254	1600
Комплекс VII	257	2600

Таблица 2. Температура стеклования и индексы термостойкости полимеров с боковыми пиридил-хинолиновыми группами и их металлополимерных комплексов с $Ir(ppy)_2$

Полимер	T_c, °C	τ_0, °C	τ_5, °C	τ_{10}, °C	Коксовый остаток, %
V	224	335	372	381	2.7
VI	138	254	300	332	3.5
VII	211	200	220	259	8.0
VIII	120	198	242	276	7.9

Примечание. τ_0, τ_5, τ_{10} – температура начала термической деструкции, 5% и 10%-ной потери массы.

плекса и с последующей деструкцией фрагментов $Ir(ppy)_2$, которые присутствуют в рассматриваемых соединениях в достаточно больших количествах (до 12 мас. %) и могут оказывать существенное влияние на суммарное снижение массы в процессе термодеструкции. Кроме того, можно предположить, что наличие солей иридия катализирует частичное термическое разложение полимеров.

Спектры люминесценции металлополимерных комплексов представлены на рис. 2. Видно, что покрытия, приготовленные из металлополимерных комплексов VII и VIII на стеклянных подложках, обладают люминесценцией в области 634 нм при длине волны возбуждающего света 333 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными для растворов низкомолекулярных комплексов иридия с пиридил-хинолином в CH_2Cl_2, которые люминесцируют в области 637 нм [14]. Таким образом, нами синтезированы сополимеры винильного ряда с боковыми пиридил-хинолиновыми группами, получены металлополимерные комплексы иридия и исследованы их спектральные, фотолюминесцентные и термические свойства. Показано, что металлополимерные комплексы обладают хорошими люминесцентными свойствами и являются перспективными функциональными материалами для использования в оптоэлектронных приложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhu W., Liu Ch., Su L., Yang W., Yuan M., Cao Y.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 50.
2. *Yoshikawa N., Sakamoto J., Matsumura-Inoue T., Takashima H., Tsukahara K., Kanehisa N.* // Analyt. Sci. 2004. V. 20. P. 711.
3. *Leslie W., Batsanov A., Howard J.K., Williams J.A.* // Dalton Trans. 2004. V. 4. P. 623.
4. *Zhu W., Chuanzhen L., Lijun S., Wei Y., Ming Y., Yong C.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 50.
5. *Stradiotto M., Fujdala K.L.* // Chem. Commun. 2001. P. 1200.
6. *Baranoff E., Collin J.-P., Flamigni L., Sauvage J.-P.* // Chem. Soc. Rev. 2004. V. 33. P. 147.
7. *Yang C.-H., Tai C., Sun I.-W.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 947.
8. *Coppo P., Plummerab E.A., De Cola L.* // Chem. Commun. 2004. P. 1174.
9. *Das R.R., Lee C.-L., Noh Y., Kim J.-J.* // Opt. Mater. 2002. V. 21. P. 143.
10. *Beeby A., Bettington S., Samuel I.D.W., Wang Z.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 80.
11. *Zhao Q., Jianq C., Shi M., Li F., Yi T., Cao Y., Huang C.* // Organometallics. 2006. V. 25. P. 3631.
12. *Farah F., Pietro W.J.* // Inorg. Chem. Commun. 2003. V. 6. P. 662.
13. *Farah A.A., Veinot J.G., Najman M.* // Pure Appl. Chem. A. 2000. V. 37. № 11. P. 1507.
14. *Zhao Q., Liu Sh., Shi M., Wang Ch., Yu M., Li F., Yi T., Huang Ch.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 16. P. 6152.
15. *Abdiaziz A.F., Zobi F., Dennis V., Stynes D.V., Loughb A.J., Pietroa W.* // Acta Crystallogr. E. 2001. V. 57. № 3. P. 274.
16. *De Rosa M.C., Hodgson D.J., Enright G.D., Dawson B., Evans C.E.B., Crutchley R.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7619.
17. *Lee J.-S., Kang N.-G., Cho Y.-S., Ahn J.-H., Lee C. L., Kim J.* // Polym. Prepr. 2001. V. 42. № 2. P. 448.
18. *Peng Z., Yu L.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3777.
19. *Marin V., Holder E., Hoogenboom R., Schubert U.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 4153.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 339–340

ДИСКУССИИ

УДК 541.64:547.398.3

КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ А.М. КАПЛАНА, Н.И. ЧЕКУНАЕВА "ЭФФЕКТ АНОМАЛЬНОЙ ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ" (Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 149)

© 2011 г. В. И. Иржак

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 31.05.2010 г.
Принята к печати 26.06.2010 г.

В статье А.М. Каплана и Н.И. Чекунаева [1] предложен механизм твердофазной постполимеризации, приводящий к логарифмической зависимости выхода полимера от времени. В основу рассмотрения положены вполне разумные и качественно обоснованные представления (см., например, работы [2–4]) о необходимости локального порядка и некоторой подвижности молекул мономера, о накоплении дефектности в матрице в процессе роста цепи, вследствие чего он прекращается ("замирает"). Отсюда следует модель полихронной кинетики [5]. Но логарифмическая зависимость есть плод недоразумения, ибо она не отвечает двум требованиям: 1) нулевому времени должен соответствовать нуль превращения, 2) должен наблюдаться предельный выход в изотермических условиях, который так отчетливо виден на рис. 2 в работе [1]. Действительно, в представлении $\alpha - \lg t$ (рис. 1а) начальные точки демонстрируют значительное отклонение от прямой, не говоря уже о нулевой точке. Ссылка на статью Г.А. Ададурова с соавторами [6] безосновательна, поскольку сами авторы изображали эту зависимость кривой, т.е. относились к ней как к эмпирической (см. рис. 1 в этой работе).

Если учесть наличие предельного выхода, величина которого зависит от температуры, то получим нормальную кинетику первого порядка (рис. 1б). Рисунок построен по данным авторов (рис. 2 из работы [1]), величина предельной конверсии $\alpha_{lim} = 15$ и 35% для температуры 323 и 334 K. Такое представление более конструктивно, ибо дает прямой способ оценки констант роста цепи и величины предельного превращения. В то же время зависимость $\alpha - \lg t$ не более чем эмпирическая, не имеющая физического смысла.

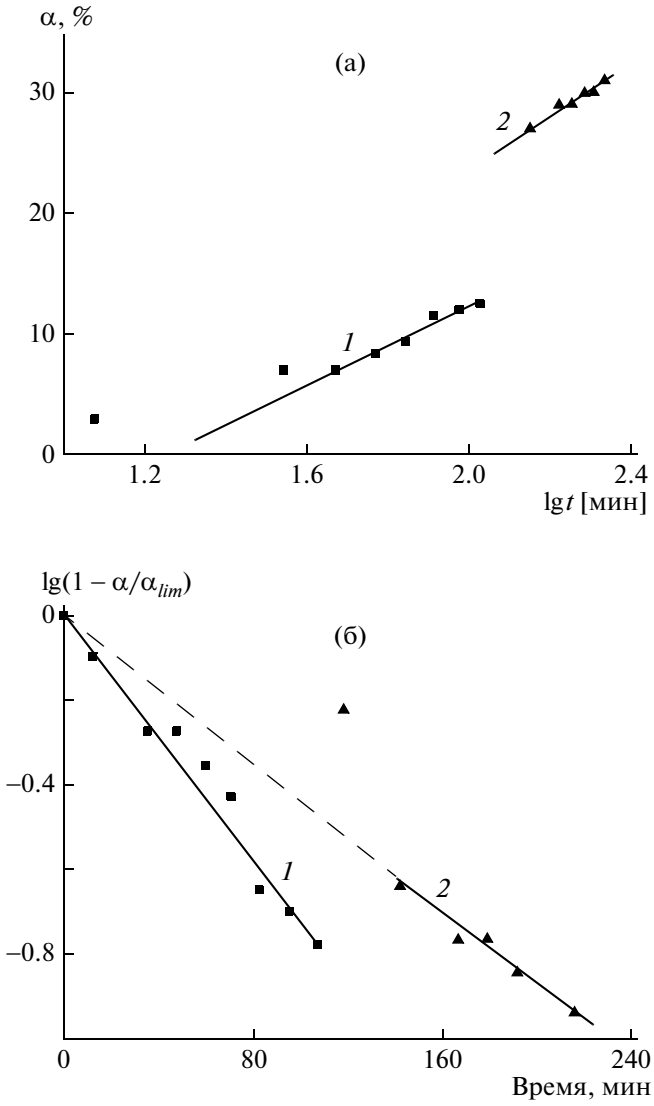


Рис. 1. Зависимость выхода полимера α от логарифма времени (а) и выхода полимера с учетом предельного выхода в координатах реакции первого порядка (б) по данным работы [1]. $\alpha_{lim} = 15$ (*1*) и 35% (*2*).

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каплан А.М., Чекунаев Н.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 149.
2. *Каргин В.А., Кабанов В.А., Паписов И.М., Зубов В.П.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 2. С. 389.
3. *Паписов И.М., Кабанов В.А., Каргин В.А.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1779.
4. *Кабанов В.А., Паписов И.М., Твоздецкий А.Н., Каргин В.А.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1787.
5. *Карпухин О.Н.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1119.
6. *Ададуров Г.А., Густов В.В., Каплан А.М., Косыгин М.Ю., Ямпольский П.А.* // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 4. С. 566.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 2, с. 341–343

ДИСКУССИИ

УДК 541.64:547.398.3

ОТВЕТ НА КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ "ЭФФЕКТ АНОМАЛЬНОЙ ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ"

© 2011 г. А. М. Каплан, Н. И. Чекунаев

Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Данная статья посвящена критическому анализу замечаний к нашей работе [2]. Отметив согласие с теоретической частью работы [2], учитывающей, в частности, полихронность твердофазной полимеризации, доктор В.И. Иржак [1] высказывает ряд критических замечаний к обоснованности интерпретации в [2] экспериментальных результатов работ [3] и [4].

Первое, справедливое замечание относительно того, что из логарифмической зависимости выхода произвольной элементарной химической реакции в твердой фазе и, в частности, из логарифмической зависимости выхода полимеризации акриламида не следует нулевого превращения, соответствующего нулевому времени.

Действительно, использованная нами в работе [2], как и другими авторами (см., например, [5–8]) модель полихронной кинетики с близкой к наиболее распространенному прямоугольному распределению реагирующих частиц по энергии активации E функцией $f = A/(E_{max} - E_{min})$ (см. стр. 59 книги [6]) имеет определенные пределы применимости во времени. Чтобы прояснить этот вопрос, преобразуем применительно к полимеризации общую формулу III.10 из работы [6] для кинетики любых полихронных процессов первого или второго порядка, протекающих при постоянной температуре T:

$$q(T,t) = 1 - \frac{c_m(T,t)}{c_m(T,t=0)} = 1 - \frac{E_{max} - RT\ln(k^0\alpha t)}{E_{max} - E_{min}} = \frac{RT\ln(k^0\alpha t) - E_{min}}{E_{max} - E_{min}} \quad (1)$$

Здесь $q(T, t)$ – выход полимера; $c_m(T, t)$ – концентрация мономера при температуре T в момент времени t; R – газовая постоянная; $\alpha = 1$ для реакций первого порядка и $\alpha = c_m(T, t = 0)$ для бимолекулярной реакции полимеризации; k^0 – предэкспонент константы скорости реакции соответственно первого или второго порядка.

E-mail: amkaplan@mail.ru (Каплан Анатолий Моисеевич).

Полученная на основании разумных физических представлений, изложенных в работе [6], формула (1) демонстрирует линейную зависимость выхода полимера от логарифма времени осуществления процесса при постоянной температуре, но лишь в определенном интервале времен.

В частности, формула (1) не допускает ее использования при малых временах, при которых $(RT\ln(k^0\alpha t) - E_{min}) < 0$, это приводит к физически неразумному выводу об отрицательном выходе полимера. Простейший анализ указанной формулы свидетельствует о ее непригодности также при слишком больших временах исследуемых процессов, когда $RT\ln(k^0\alpha t) > E_{max}$.

Однако нетрудно показать, что даже при сравнительно небольшой разности энергий активации ($E_{max} - E_{min} = 25$ кДж/моль) полихронных процессов, например полимеризации, формула (1) применима в широком интервале времен t. При осуществлении постполимеризации акриламида при температуре 293 K ее можно использовать при временах, меняющихся на четыре порядка, что хорошо согласуется с экспериментальны-

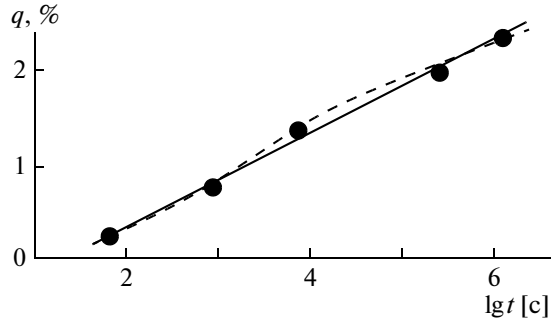


Рис. 1. Изменение выхода полимера в ударно-сжатом акриламиде в зависимости от времени выдерживания образцов при 293 K. Пунктирной линией аппроксимировали экспериментальные данные в работе [3], сплошной – в работе [2].

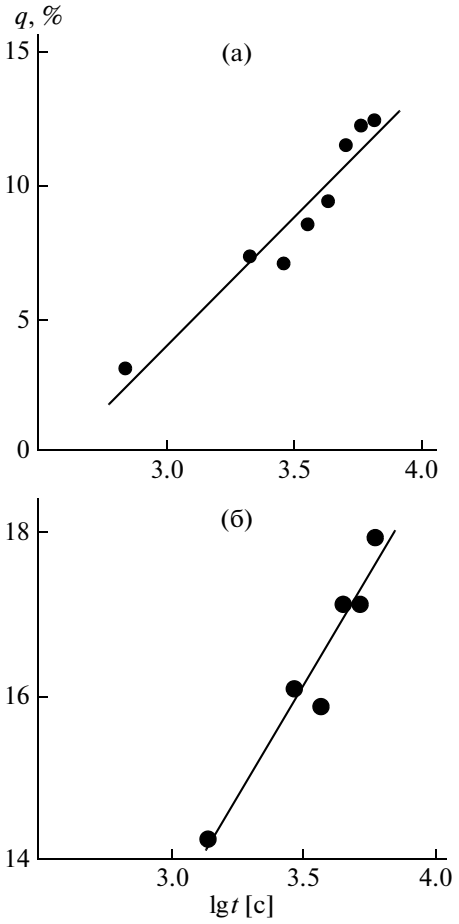


Рис. 2. Кинетика твердофазной полимеризации акриламида при 323 (а) и 334 K (б) в координатах $q-\lg t$.

ми данными [3] по постполимеризации акриламида в течение 100 ч (рис. 1).

Отметим, что в работах [4] и [9] было определено значение минимальной энергии активации скорости твердофазной полимеризации акриламида $E_{min} = 80 \pm 8$ кДж/моль. Используя другие известные значения параметров твердофазной постполимеризации акриламида, можно оценить минимальное время t_{min}, составляющее несколько минут, в течение которых нельзя пользоваться формулой (1). Поскольку за такое малое время образуется незначительное количество полимера по сравнению с большими временами, для которых уже правомерно использовать формулу (1), указанный недостаток логарифмического формализма также следует считать несущественным.

Вторым аргументом против описания кинетики твердофазной постполимеризации акриламида логарифмической зависимостью автор [1] считает якобы увиденное им на приведенных в работе [2] кривых рисунка 2 из работы [4] "наличие предельного выхода полимера в изотермике".

На наш взгляд, такой безоговорочный вывод при сравнительно низкой точности определения выхода полимера представляется, пользуясь терминологией автора [1], плодом его заинтересованного воображения. В действительности приведенные на рис. 2 в координатах $q-\lg t$ экспериментальные данные работы [4] по кинетике постполимеризации акриламида при разной температуре (323 и 334 K) демонстрируют неуклонный рост выхода полимера с увеличением времени осуществления процесса и хорошо описываются прямыми, построенными методом наименьших квадратов. Отметим, что при построении прямых на рис. 2 не включали экспериментальные точки из работы [4], отвечающие временам, меньшим t_{min}, когда формула (1) неприменима.

Для ответа на указанную автором [1] безосновательность использования нами ссылки на работу [3] предлагается внимательно рассмотреть рис. 1. На этом рисунке в координатах $q-\lg t$ представлены два способа аппроксимации экспериментальных данных, отмеченных точками. В оригинальной работе [3] для аппроксимации экспериментальных данных использовали кривую (пунктир), лишь незначительно отличающуюся от представленной в работе [2] прямой (сплошная линия). Видно, что в пределах точности эксперимента оба способа аппроксимации правомерны. Следовательно, безосновательным является на самом деле критическое замечание автора [1].

Заметим также, что сравнение кривых, описывающих кинетику постполимеризации акриламида при 323 и 334 K по нашей методике (см. рис. 2) и по формальной процедуре с учетом предположенного автором [1] и подбираемого им не указанным способом "предельного выхода полимеризации" ([1], рис. 1б), далеко не в пользу физически необоснованного подхода автора [1].

Таким образом, показано, что все высказанные В.И. Иржаком критические замечания к нашей работе [2] несправедливы.

Для серьезного рассмотрения предложенного им альтернативного способа "описания кинетики твердофазной постполимеризации по закону реакции первого порядка с учетом предельной конверсии" не хватает ответов на следующие естественные вопросы.

1. Каков физический смысл понятия "предельная конверсия"?

2. Почему и каким образом такая конверсия зависит от температуры?

3. Насколько правильно при общепринятом, в том числе автором [1], представлении о полихронности твердофазных процессов описывать постполимеризацию акриламида на протяжении

длительного времени с помощью единой константы скорости роста?

4. Каким образом можно объяснить, что наклон кинетической кривой *2* (при 334 K) на приведенном в работе [1] рис. 1б заметно меньше наклона кривой *1* (при 323 K)? Ведь это означает, что определенная указанным способом константа скорости постполимеризации уменьшается при увеличении температуры, что противоречит данным работ [4, 9], да и вообще привычным представлениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 2. С. 339.
2. *Каплан А.М., Чекунаев Н.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 149.
3. *Ададуров Г.А., Густов В.В., Каплан А.М., Косыгин М.Ю., Ямпольский П.А.* // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 4. С. 566.
4. *Chachaty C., Forchioni A.* // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 1905.
5. *Михайлов А.И.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
6. *Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
7. *Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н.*. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
8. *Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П.* Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985.
9. *Каплан А.М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 355–364

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

УДК 541.64:536(4+7)

ПАРАМЕТР БИНАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛАБО СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЯХ ВБЛИЗИ ПОРОГА КОЛЛАПСА[1]

© 2011 г. А. П. Сафронов, И. А. Камалов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 20.05.2010 г.
Принята в печать 27.09.2010 г.

Экспериментально исследовано поведение частично ионизированных слабо сшитых гелей на основе полиакриламида, которые претерпевают дискретный фазовый переход – коллапс в водно-ацетоновых смесях, а также гелей полиакриловой и полиметакриловой кислот, для которых в тех же условиях характерна постепенная контракция. Методом изотермической калориметрии измерены концентрационные зависимости энтальпии набухания гелей в смесях с объемной концентрацией ацетона 0, 20, 30 и 40%, использованные для расчета параметра взаимодействия полимерной сетки со средой по мере приближения к пороговой концентрации коллапса. В резко коллапсирующих гелях на основе полиакриламида вплоть до концентрации ацетона 40% энтальпийный параметр взаимодействия не превышает 0.2, что существенно меньше критического значения. В противоположность этому в гелях на основе поликислот, для которых характерна плавная контракция, энтальпийный параметр достигает значения 0.6 при том же содержании ацетона. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ослабление энергетики взаимодействия слабо сшитой заряженной полимерной сетки со средой не является решающей причиной дискретного фазового перехода–коллапса.

Яркая особенность полиэлектролитных гелей – их способность к резкому уменьшению объема под влиянием небольших изменений внешних параметров [1]. Обратимое уменьшение степени набухания геля представляет собой макроскопическое проявление перехода макромолекулярных цепей от рыхлого клубка в более плотную конформацию [2]. В этом смысле полиэлектролитные гели относятся к редкому классу систем, в которых молекулярное по природе, микроскопическое по масштабу и очень сложное по механизму свойство можно в буквальном смысле наблюдать невооруженным глазом. С практической точки зрения понимание механизма коллапса полиэлектролитных гелей открывает возможности получения перспективных биосовместимых материалов, способных к управляемому механическому отклику на контролируемое химическое, температурное, электрохимическое воздействие, для их использования в актуаторах, искусственных мышцах и т.д.

На качественном уровне природу коллапса полиэлектролитного геля можно считать установленной. В работах [3–6] показано, что изменение объема геля обусловлено балансом следующих основных вкладов в свободную энергию:

$$F = F_{\text{комб, пол}} + F_{\text{комб, ион}} + F_{\text{деф}} + F_{\text{электр}} + F_{\text{взаим}}, \quad (1)$$

где $F_{\text{комб, пол}}$ – комбинаторный вклад, обусловленный сегментальной гибкостью участков цепи между узлами сетки (субцепей), обычно рассматриваемый в рамках теории Флори–Хаггинса; $F_{\text{комб, ион}}$ – комбинаторный вклад теплового движения противоионов; $F_{\text{деф}}$ – вклад, обусловленный упругостью участков цепи, деформируемых относительно невозмущенной конформации гауссова клубка; $F_{\text{электр}}$ – вклад электростатиче-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант 2.1.1/1535) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (проект НК-43П).

E-mail: ikamalov@pochta.ru (Камалов Илья Абузарович).

ского взаимодействия; $F_{взаим}$ – вклад невалентного взаимодействия полимерной сетки и среды, в которой происходят набухание и коллапс.

Электростатический вклад $F_{электр}$, оцениваемый в рамках теории Дебая–Хюккеля, часто исключают из рассмотрения [7], поскольку он пренебрежимо мал по сравнению с другими. Комбинаторные вклады $F_{комб, пол}$ и $F_{комб, ион}$ способствуют набуханию сетки, вклад упругости $F_{деф}$ ограничивает набухание сверху, а вклад $F_{взаим}$ ответствен за сжатие геля при изменении качества среды как растворителя. В ряду других слагаемых уравнения (1) для вклада $F_{взаим}$ характерно то, что он не только обеспечивает возможность существенного сжатия геля, но и в отличие от остальных он не имеет универсального характера, а определяется химической природой полимера, среды и внешними условиями.

Предлагавшиеся выражения для $F_{взаим}$ носят эмпирический характер. Наиболее часто используют простейшую форму, следующую из теории Флори–Хаггинса [8]:

$$F_{взаим} = \chi\varphi(1 - \varphi), \quad (2)$$

где φ – объемная доля полимера в геле, χ – параметр бинарного взаимодействия Флори–Хаггинса, который рассматривается либо как константа, либо как линейная функция концентрации полимера:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1\varphi \quad (3)$$

Значения $\chi > 0.5$ обусловливают тенденцию геля к коллапсу. Параметр χ принято разделять на энтальпийный χ_H и энтропийный χ_S вклады [8]:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (4)$$

При теоретическом описании коллапса [6, 9–11] χ обычно рассматривают как подгоночный параметр, значение которого обеспечивает коллапс сетки геля определенной степени ионизации. Однако такой способ вычисления параметра χ из кривых коллапса не дает информации для понимания его молекулярного механизма взаимодействий. Для этого необходимо привлекать данные независимых термодинамических измерений. Разрозненность и малочисленность экспериментальных термодинамических работ, посвященных измерению параметра χ в коллапсирующих системах, удручает. Можно отметить только работы [12–14], в которых была систематически исследована контракция ионизированных акрилатных гелей в растворах галогенидов различных металлов, измерены значения параметра χ изопиестическим методом давления набухания и показано, что концентрационная зависимость χ хорошо описывается уравнением (3) с константами $\chi_0 = 0.45$, $\chi_1 = 0.20–0.53$. Однако полученные значения параметра χ не разделены на энтальпийную и энтропийную составляющие, что необходимо для понимания молекулярного механизма коллапса.

Задача настоящего исследования состояла в экспериментальном изучении энтальпии взаимодействия сетки полиэлектролитного геля со средой в коллапсирующей системе и оценке тенденции изменения энтальпийного параметра бинарного взаимодействия χ_H в процессе постепенного ухудшения качества растворителя, приводящего к коллапсу геля. Оценка энтальпийного параметра позволяет отдельно рассмотреть вклад межмолекулярного взаимодействия сетки и среды и оценить его влияние на формирование предпереходного состояния геля. Исследования проводили на примере классической системы, описанной Tanaka [5], – гидрогелях сополимеров акриламида с солями акриловой и метакриловой кислот, коллапсирующих при добавлении ацетона. Измеряли энтальпию их набухания в водно-ацетоновых смесях разного состава в зависимости от исходной концентрации полимера в геле, что позволило рассчитать значения параметра бинарного взаимодействия χ_H. Дополнительно изучали гели на основе индивидуальных полиакриловой и полиметакриловой кислот с той же степенью ионизации, которые в водно-ацетоновых смесях не претерпевают коллапс, а плавно контрактируют, и попытались на качественном уровне разобраться в причинах наблюдаемых различий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были синтезированы полиэлектролитные гидрогели сополимеров акриламида и акрилата калия (**ПАА/КПАК**), акриламида и метакрилата калия (**ПАА/КПМАК**), а также гомополимеров акриловой кислоты и акрилата калия (**ПАК/КПАК**), метакриловой кислоты и метакрилата калия (**ПМАК/КПМАК**). Гели синтезировали методом радикальной полимеризации в 2.7 М водном растворе. Акрилат и метакрилат калия получали нейтрализацией соответствующих кислот раствором гидроксида калия до синтеза. Концентрация сшивающего агента метилендиакриламида $CH_2(NHCOCHCH_2)_2$ составляла 0.027 моль/л. Инициатором полимеризации служил пероксодисульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (концентрация 0.017 моль/л). Полимеризацию проводили в цилиндрических ПЭ-формах внутренним диаметром 9 мм при 60°C в течение 2 ч. После полимеризации гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене воды до достижения постоянного значения pH 6.2, соответствовавшего использованному дистилляту. Для всех гелей мольная доля ионогенных групп по соотношению, взятому для синтеза, равна 10%. В гелях ПАА/КПАК и ПАА/КПМАК неионизированные звенья (90 мол. %) были акриламидными, а в ге-

лях ПАК/КПАК и ПМАК/КПМАК – кислотными. Содержание ионогенных групп после промывки определяли термогравиметрическим методом при прокаливании до 800°C. В этих условиях звенья КПАК и КПМАК деструктируют до K_2CO_3, что позволило по сухому остатку измерить их содержание, которое составило 4%.

Равновесную степень набухания гелей в воде и водно-ацетоновых смесях различного состава находили гравиметрическим методом, выдерживая предварительно отмытые образцы при 25°C в течение 10 суток для достижения состояния равновесия. Объем жидкости превышал объем геля более чем в 100 раз, что обеспечивало практическое постоянство соотношения ацетона и воды.

Тепловые эффекты набухания гелей в воде и водно-ацетоновых смесях измеряли на изотермическом микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1 (Экспериментальный завод научного приборостроения, Черноголовка) при 25°C. Набухшие гели предварительно механически измельчали и гомогенизировали пропусканием через капилляр диаметром 0.5 мм, после чего высушивали при 40°C. Точную навеску (около 30 мг) помещали в тонкостенную стеклянную ампулу объемом 0.5 мл и сушили в вакууме до постоянной массы, затем добавляли заданное количество растворителя. В качестве растворителя использовали воду и водно-ацетоновые смеси, содержащие 20, 30 и 40 об. % ацетона. Гели с различной концентрацией полимера готовили набуханием сухого образца в определенном количестве растворителя в запаянных ампулах при 40°C в течение 2–3 суток. После термостатирования в калориметрической ячейке ампулу разбивали в избыток растворителя и находили энтальпию набухания до достижения равновесия. Длительность тепловыделения (возвращения показаний калориметра на базовую линию) составляла 2–4 ч в зависимости от образца. Все измерения проводили при 25°C. Относительная погрешность при этом составляла 5% для тепловых эффектов, превышающих 10 Дж/г, и 10% для тепловых эффектов в диапазоне 1–10 Дж/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости равновесной степени набухания гелей от содержания ацетона в водно-ацетоновой смеси. Равновесная степень набухания гелей в воде (дана в скобках), которой отвечают точки на оси ординат, изменяется в ряду ПМАК/КПМАК(28) < ПАА/КПМАК(45) < < ПАА/КПАК(60) < ПАК/КПАК(72). В целом можно отметить, что степень набухания растет по мере замещения метакрилатных звеньев на акриламидные и на акрилатные, что отражает увеличение гидрофильности звеньев полимерной сетки.

Во всех случаях по мере добавления ацетона в водную среду степень набухания уменьшается. Однако характер уменьшения степени набухания для гелей разной природы отличается. Объем гелей, сетка которых в основном образована акриламидными звеньями, резко уменьшается – коллапс при объемной концентрации ацетона 53%. Такие гели хорошо исследованы в литературе, начиная с работ Tanaka [4, 5], который, основываясь на дискретном характере перехода, отнес наблюдаемый коллапс к фазовым переходам первого рода. Представленные на рис. 1 зависимости хорошо согласуются с литературными данными [5]. Однако гели на основе поликислот ПАК и МПАК не претерпевают дискретного фазового перехода первого рода. Это наблюдается как для сильно набухающего гидрогеля ПАК/КПАК, так и для относительно слабо набухающего геля ПМАК/КПМАК. Для обоих гелей контракция происходит плавным образом по мере увеличения содержания ацетона в смеси.

Учитывая то, что во всех случаях доля ионизированных групп была одинакова, отсутствие дискретного фазового перехода для гелей на основе поликислот вызывает вопрос. Для геля ПАК/КПАК, который имеет наибольшую степень набухания и соответственно наибольшую гидрофильность, можно предположить, что дискретный фазовый переход (коллапс) не происходит, поскольку вода имеет большее сродство к полимерной сетке. Однако резкий коллапс не наблюдается и в геле ПМАК/КПМАК, у которого степень набухания ниже, а качество растворителя хуже, чем в случае гелей на основе ПАА. Насколько нам известно, в литературе отсутствует анализ причин такого поведения гелей поликислот. Достаточно разумно предположение о том, что причина состоит в тонких деталях взаимодействия полимерной сетки со средой, которые могут отличаться для гелей, содержащих акриламидные и кислотные звенья. В связи с этим представляло интерес определить параметр взаимодействия χ_H в гелях различной природы и сопоставить их. Были проведены прямые калориметрические измерения энтальпии сольватации гелей водно-ацетоновыми смесями.

Энтальпия сольватации геля в равновесно набухшем состоянии характеризует суммарный выигрыш (или проигрыш) в энергии межмолекулярного взаимодействия при изменении степени набухания. В принципе можно было бы оценивать данную величину, постепенно удаляя растворитель из геля и измеряя соответствующие изменения энтальпии. Однако методически проще не удалять жидкую среду из равновесно набухшего геля, а напротив, постепенно прибавлять растворитель к высушенному образцу геля. В то же время прямое калориметрическое титрование характеризуется высокой экспериментальной погреш-

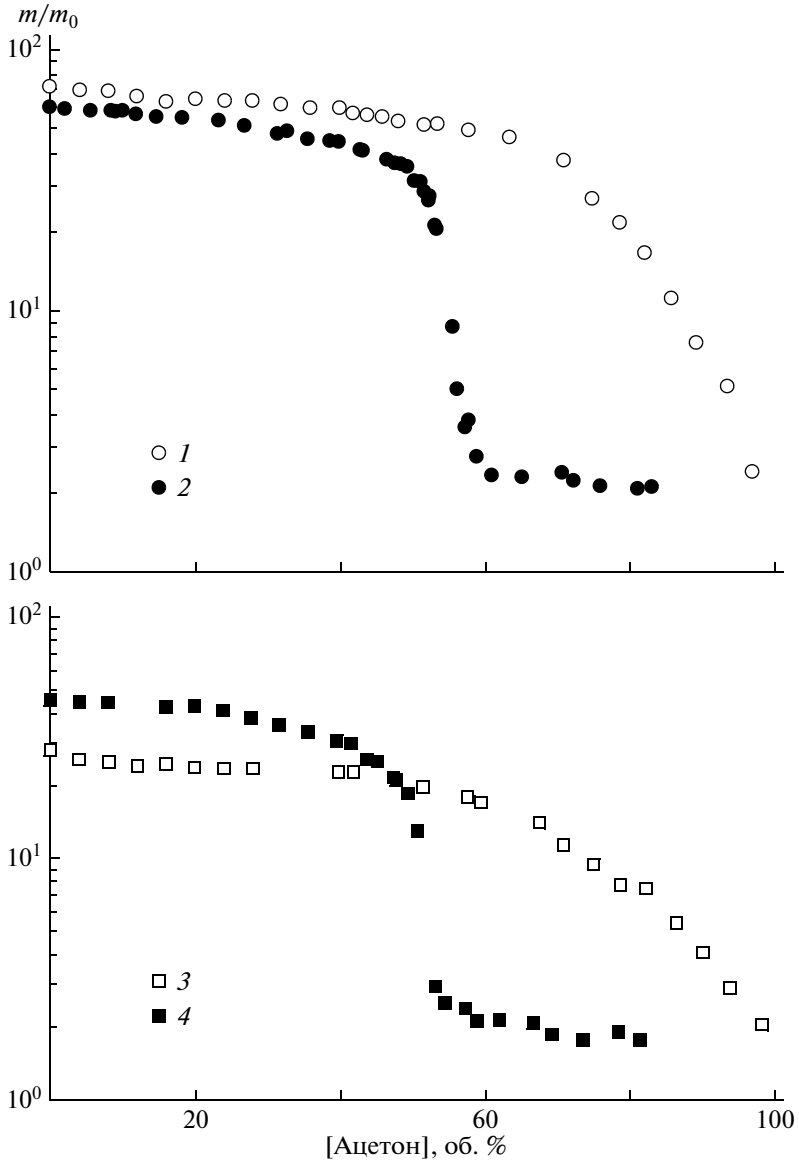


Рис. 1. Зависимости равновесной степени набухания гелей ПАК/КПАК (*1*), ПАА/КПАК (*2*), ПМАК/КПМАК (*3*), ПАА/КПМАК (*4*) при 25°С от содержания ацетона в водно-ацетоновой смеси.

ностью, в связи с чем измерения энтальпии набухания проводят не на одном образце, а на наборе образцов геля, содержащих разное остаточное количество растворителя, определяя для каждого энтальпию набухания до равновесного состояния [15].

Типичные зависимости энтальпии набухания $\Delta H_{наб}$ гелей в избытке растворителя (воды и водно-ацетоновых смесей разного состава) от исходной объемной доли полимера в образце геля представлены на рис. 2. Точки на кривой отвечают энтальпии набухания геля с заданной объемной долей полимера до равновесной степени. Данные ограничены объемной долей полимера $\varphi_2 < 0.7$, поскольку более концентрированные системы находятся в стеклообразном состоянии, и энтальпия их набухания содержит существенный вклад неравновесности [15], анализ которого выходит за рамки настоящей работы. Значения энтальпии набухания отнесены к 1 молю растворителя.

На рис. 2 видно, что зависимости $\Delta H_{наб}$ знакопеременны – при низких концентрациях полимера энтальпия набухания отрицательна, а при более высоких концентрациях она становится положительной и практически линейно возрастает.

В работе [16] было показано, что подобный вид концентрационной зависимости энтальпии раз-

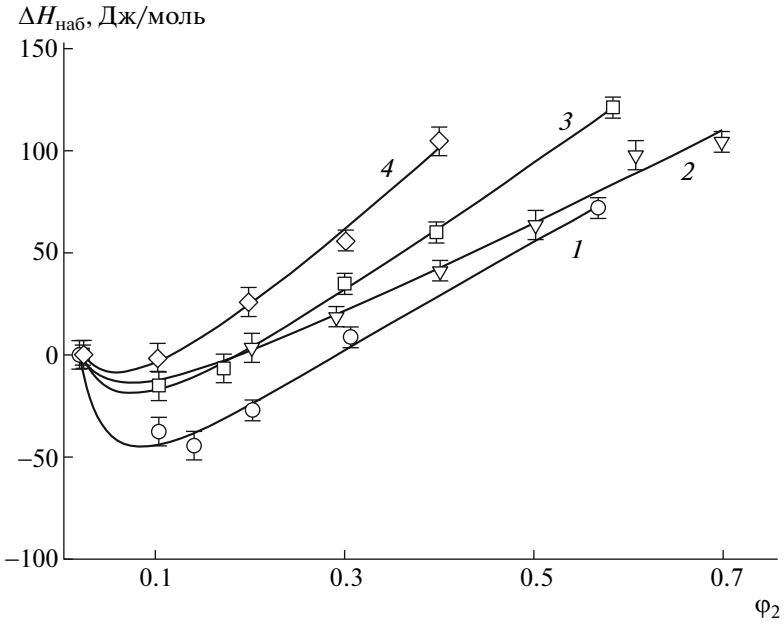


Рис. 2. Зависимость энтальпии набухания геля ПАА/КПАК в водно-ацетоновых смесях при 25°C от начального содержания полимера в геле. Содержание ацетона в среде набухания 0 (*1*), 10 (*2*), 30 (*3*) и 40 об. % (*4*). Линии отвечают аппроксимации экспериментальных данных по уравнению (13).

бавления растворов полиэлектролитов определяется суперпозицией двух вкладов

$$\Delta H_{наб} = \Delta H_{взаим} + \Delta H_{электр} \quad (5)$$

Первый вклад $\Delta H_{взаим}$ характеризует энтальпию межмолекулярного взаимодействия полимера с растворителем и в рамках теории Флори–Хаггинса выражается следующим образом [15]:

$$\Delta H_{взаим} = \chi_H RT(\varphi_2 - \varphi_{2р}), \quad (6)$$

где χ_H – энтальпийный параметр взаимодействия Флори–Хаггинса, φ_2 и $\varphi_{2р}$ – начальная (заданная) и конечная (равновесная) объемные доли полимера соответственно. Данный вклад обусловливает линейный характер представленных на рис. 2 зависимостей при средних концентрациях полимера. Следует отметить, что для линейных полимеров $\varphi_{2р}$ принимают равной нулю, тогда как для сшитого геля значение $\varphi_{2р}$ определяется равновесной степенью набухания.

В области малых значений φ_2 (высоких степеней набухания исходного образца) концентрационная зависимость $\Delta H_{наб}$ существенно отклоняется от линейной, и на ней появляется выраженный вогнутый участок, что отличает растворы и гели полиэлектролитов и обусловлено доминированием вклада электростатической природы $\Delta H_{электр}$ в исследованной области составов [15]. Известно, что часть противоионов в растворе или редко сшитом геле полиэлектролита находится в свободном состоянии, а часть в "конденсированном", т.е. электростатически связана с цепью. Соотношение свободных и конденсированных ионов зависит от концентрации раствора и смещается в сторону первых при разбавлении раствора или набухании геля [2]. Ранее в работе [16] для полуразбавленных растворов полиэлектролитов теоретически было показано, что процесс перехода противоионов из конденсированного состояния в свободное сопровождается выделением тепла, т.е. энергетически выгоден. На качественном уровне это является следствием уменьшения энергии электростатического отталкивания одноименно заряженных конденсированных противоионов при десорбции с заряженной цепи полиэлектролита. В рамках скейлингового подхода было получено следующее выражение для энергии раствора полиэлектролита [16]:

$$E_{р\text{-}ра,\ эл} = \frac{e^2 N_A}{b}\left\{\frac{1}{2\varepsilon}\left(1-\beta^2\right)\ln\varphi_2 + \left(\frac{\beta}{\varepsilon}\right)^{\frac{10}{7}} u^{-\frac{2}{7}} - \left(\frac{\beta}{\varepsilon}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{8\pi u\varphi_2}\right\}, \quad (7)$$

где e – элементарный заряд, N_A – число Авогадро, ε – диэлектрическая проницаемость среды, b – среднее расстояние между зарядами в цепи, u – параметр плотности заряда цепи полиэлектролита, определяемый выражением

$$u = \frac{e^2}{\varepsilon k T b}, \quad (8)$$

β – доля свободных противоионов в растворе, которая может быть найдена как решение уравнения [2, стр. 218]

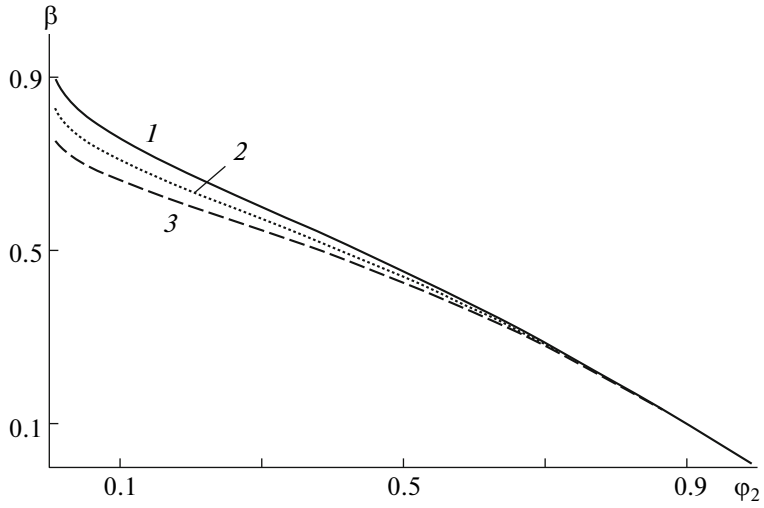


Рис. 3. Зависимость доли "свободных" противоионов в геле β от объемной доли полимера при линейной плотности заряда субцепи $u = 0.6$ (*1*), 0.8 (*2*) и 1.0 (*3*).

$$\ln\frac{1-\beta}{\beta} = \ln\frac{\varphi_2^{\,1-ub}}{1-\varphi_2} \qquad (9)$$

Слагаемые в скобках выражения (7) слева направо по порядку учитывают следующие виды электростатических взаимодействий: энергию противоионов, конденсированных на полиионе, энергию выпрямленной конформации макромолекулы, обусловленной отталкиванием заряженных звеньев полиона, энергию свободных противоионов в растворе в приближении Дебая–Хюккеля.

Энтальпия разбавления раствора полиэлектролита (энтальпия набухания геля) соответствует переходу между двумя состояниями раствора, отличающимися концентрацией полимера, и рассчитывается по формуле

$$\Delta H_{\text{электр}} = E_{\text{р-ра, эл}}(\varphi_{2\text{кон}}) - E_{\text{р-ра, эл}}(\varphi_{2\text{нач}}), \qquad (10)$$

где $\varphi_{2\text{нач}}$ и $\varphi_{2\text{кон}}$ – концентрация раствора до и после разбавления.

С помощью данного подхода были успешно описаны экспериментальные зависимости энтальпии разбавления и набухания ряда линейных и редко сшитых полиэлектролитов [16–18].

Вместе с тем использование выражений (7)–(9) для характеристики электростатического вклада в энтальпию набухания не свободно от недостатков. Так, не определен основной параметр теории – линейная плотность заряда субцепей сетки полиэлектролита (9). Эта величина включает такие трудно оцениваемые параметры, как диэлектрическая проницаемость среды вблизи макромолекулы ε и среднее расстояние между зарядами в цепи *b*. При описании экспериментальных зависимостей энтальпии разбавления полиэлектролитов и энтальпии набухания полиэлектролитных гелей параметр *u* приходится рассматривать как подгоночный.

Учитывая это обстоятельство, в настоящей работе предложена эмпирическая модификация развитого ранее теоретического подхода с целью упрощения процедуры описания экспериментальных калориметрических данных.

Во-первых, численная оценка показывает, что основной вклад в выражение (7) вносит энергия конденсации противоионов, а вторым и третьим слагаемыми можно пренебречь. Тогда выражение (7) существенным образом упрощается:

$$E_{\text{р-ра, эл}} = RT\xi\left(1-\beta^2\right)\ln\varphi_2 \qquad (11)$$

В этом выражении вместо множителя, представляющего собой в явном виде энергию электростатического отталкивания двух соседних одноименных зарядов, локализованных на цепи (см. уравнение (7)), введен безразмерный эмпирический параметр электростатического взаимодействия ξ, который неявным образом учитывает неопределенность величин *b* и ε.

Во-вторых, в исходном варианте теории величина средней концентрации "свободных" противоионов в растворе β находится как решение уравнения (9). Параметр β является неявной функцией концентрации. Он входит в выражения для всех вкладов в уравнении (7). На рис. 3 показан вид этой функции при разных значениях параметра *u*. Она представляет собой монотонно убывающую функцию объемной доли полимера. Из физических соображений понятно, что при стремлении объемной доли полимера к единице величина β стремится к нулю. Учитывая слабую кривизну функции $\beta(\varphi_2)$, мы сочли возможным

использовать для нее простейшую линейную аппроксимацию

$$\beta = \beta_0(1-\varphi_2), \qquad (12)$$

где введен эмпирический параметр β_0, представляющий собой предельную долю "свободных" противоионов при данной степени ионизации.

Подстановка формул (6), (10)–(12) в выражение (5) приводит к простой по форме зависимости энтальпии набухания полиэлектролитного геля до равновесия от объемной доли полимера в геле:

$$\Delta H_{\text{наб}} = \chi_H RT(\varphi_2 - \varphi_{2p}) - \\ - \xi RT\left\{\ln\frac{\varphi_2}{\varphi_{2p}} - \beta_0{}^2\left[(1-\varphi_2)^2\ln\varphi_2 - \right.\right. \qquad (13) \\ \left.\left. - (1-\varphi_{2p})^2\ln\varphi_{2p}\right]\right\},$$

которая определяется тремя эмпирическими параметрами χ_H, ξ и β_0, имеющими ясный физический смысл. Эти параметры, рассматриваемые как подгоночные, могут быть определены аппроксимацией экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{наб}}$ по уравнению (13).

Сплошные линии на рис. 2 представляют результаты такой аппроксимации. Параметры χ_H и ξ приведены в таблице. Во всех случаях было использовано значение $\beta_0 = 0.8$, рассчитанное линейной аппроксимацией (12) графика на рис. 3 при $u = 1$. В таблице также даны (в скобках) значения "кажущегося" параметра χ_H, рассчитанные непосредственно из угла наклона линейного участка кривых $\Delta H_{\text{наб}}$ без учета электростатического вклада. Хотя уравнение (6) не выполняется во всей области набухания, тем не менее мы приводим эти данные в качестве оценки сравнения образцов. Во всех случаях значения "кажущегося" χ_H меньше параметра χ_H, а основные тенденции их изменения являются общими. Ниже будем их рассматривать применительно к χ_H.

Параметры электростатического и межмолекулярного взаимодействия в полиэлектролитных гидрогелях

Состав геля	Содержание ацетона, об. %	Равновесная степень набухания	ξ	χ_H
ПАА/КПАК	0	60	0.08	0.20 (0.11)
	20	55	0.04	0.14 (0.09)
	30	48	0.06	0.19 (0.12)
	40	45	0.05	0.21 (0.14)
ПАА/КПМАК	0	45	0.04	0.09 (0.04)
	20	43	0.10	0.19 (0.08)
	30	37	0.05	0.13 (0.06)
	40	31	0.06	0.22 (0.14)
ПАК/КПАК	0	72	0.07	0.27 (0.17)
	20	65	0.05	0.36 (0.29)
	30	62	0.14	0.46 (0.30)
	40	60	0.14	0.49 (0.30)
ПМАК/КПМАК	0	28	0.02	0.02 (−0.02)
	20	24	0.02	0.27 (0.24)
	30	23	0.02	0.19 (0.16)
	40	23	0.37	0.60 (0.17)

Примечание. В скобках указаны значения, рассчитанные по уравнению (6) из угла наклона линейного участка кривых $\Delta H_{\text{наб}}$ без учета электростатического вклада.

Проанализируем закономерности изменения параметра χ_H в полиэлектролитных гелях по мере увеличения содержания ацетона в ацетоно-водной смеси. На рис. 4 представлена гистограмма

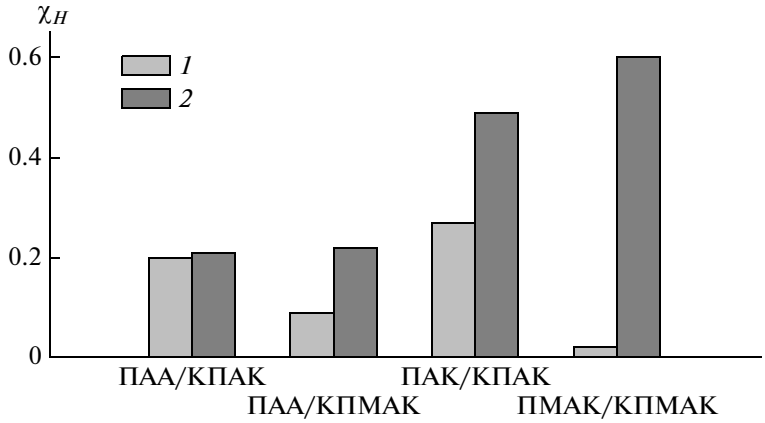


Рис. 4. Значения энтальпийного параметра взаимодействия χ_H для полиэлектролитных гелей различной природы в воде (*1*) и 40%-ной водно-ацетоновой смеси (*2*).

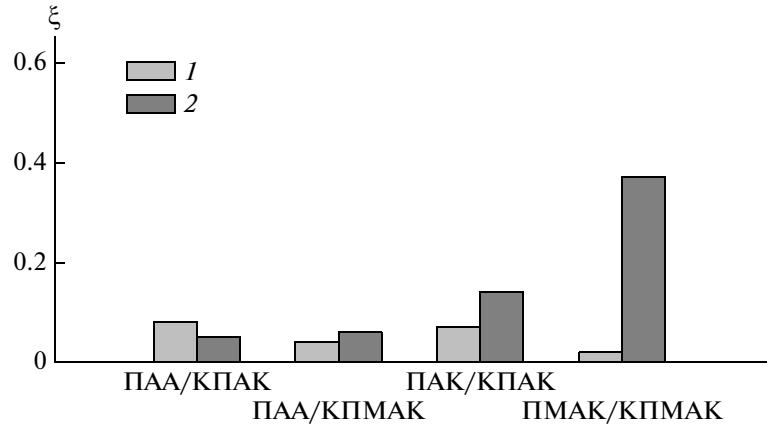


Рис. 5. Значения параметра электростатического взаимодействия ξ для полиэлектролитных гелей различной природы в воде (*1*) и 40%-ной водно-ацетоновой смеси (*2*).

значений χ_H для всех гелей в воде и в 40%-ной водно-ацетоновой смеси вблизи точки коллапса гелей на основе полиакриламида. Для водной среды значения χ_H изменяются в ряду ПАК/КПАК–ПАА/КПАК–ПАА/КПМАК–ПМАК/КПМАК, что соответствует усилению взаимодействия полимерной сетки со средой. В том же ряду уменьшается и равновесная степень набухания геля, что, на первый взгляд, не согласуется с улучшением качества растворителя. Однако это противоречие кажущееся, поскольку в данном случае значения степени набухания сопоставляются с энтальпийным параметром χ_H, отвечающим только за энергию взаимодействия. Известно [19], что в водных растворах гидрофобных веществ наблюдается эффект упорядочения молекул воды вокруг неполярных участков молекул растворенного вещества, который носит название "гидрофобной гидратации". Этот процесс сопровождается усилением водородных связей между молекулами воды и является энергетически выгодным. Следовательно, при введении неполярных фрагментов в химическую структуру полимерных звеньев отрицательные значения энтальпии взаимодействия с водой возрастают по абсолютной величине. В результате, как было показано ранее [17], набухание гелей на основе ПМАК характеризуется меньшими значениями χ_H, чем гелей на основе ПАК.

Для резко коллапсирующих гелей на основе ПАА при добавлении в среду 40% ацетона параметр χ_H увеличивается очень незначительно для ПАА/КПАК и в большей степени для ПАА/КПМАК. В последнем случае наибольший рост χ_H наблюдается при добавлении 20% ацетона, а в дальнейшем χ_H изменяется несущественно. Для обоих резко коллапсирующих гелей параметр χ_H вблизи точки коллапса близок к 0.2. Данный факт свидетельствует о том, что энтальпия взаимодействия гелей со средой при приближении к точке коллапса изменяется мало. В противоположность этому параметр χ_H для плавно котрактирующих гелей на основе поликислот при добавлении ацетона возрастает весьма сильно: в 2 раза для геля ПАК/КПАК и в десятки раз для геля ПМАК/КПМАК. Гель ПМАК/КПАК, для которого значение χ_H в воде наименьшее, характеризуется наибольшим значением χ_H в 40%-ной водно-ацетоновой смеси. Считаем, что такое сильное изменение χ_H для данного геля является следствием деструктурирования воды под влиянием ацетона, что приводит к потере энергетически выгодного вклада от гидрофобной гидратации.

Перейдем к анализу закономерностей изменения электростатического параметра ξ. Во-первых, значения ξ в несколько раз меньше, чем χ_H (таблица). Благодаря этому электростатический вклад существенно влияет на $\Delta H_{\text{наб}}$ только в области малой объемной доли полимера в геле (высокие степени набухания), где $\ln\varphi_2$ (см. уравнение (11)) принимает большие значения по абсолютной величине.

Сопоставление значений параметра электростатического взаимодействия ξ для всех гелей в воде и 40%-ной водно-ацетоновой смеси представлено на рис. 5. В воде для всех гелей со звеньями КПАК параметр ξ выше, чем для гелей, содержащих звенья КПМАК. Хотя ξ носит эмпирический характер, по своему физическому смыслу он включает те же переменные, что и размерный множитель в уравнении (7), т.е. он обратно пропорционален расстоянию между заряженными звеньями b и диэлектрической проницаемости среды ε. Поскольку содержание ионизированных карбоксилатных групп во всех исследованных гелях одинаково, считаем, что различия значений ξ обусловлены изменением локальной диэлектри-

ческой проницаемости вблизи заряженных групп. В принципе, следовало бы ожидать, что введение гидрофобных метильных заместителей в звено будет приводить к уменьшению локальной полярности среды, ее диэлектрической проницаемости и соответственно увеличению ξ. Однако наблюдается обратное. Предполагаем, что это является следствием гидрофобной гидратации метильных групп. Упорядочение молекул воды вокруг метильной группы приводит к локальному увеличению полярности среды, ее эффективной диэлектрической проницаемости и, следовательно, к уменьшению ξ. При добавлении в систему ацетона происходит подавление гидрофобной гидратации, эффективные значения ε уменьшаются, и величины ξ растут. В наибольшей степени это характерно для геля ПМАК/КПМАК, для которого вклад гидрофобной гидратации в процесс взаимодействия со средой является максимальным.

Конечно, представленная трактовка данных таблицы и рис. 4, 5 носит качественный характер, поскольку в литературе отсутствуют теоретические подходы к оценке кооперативных эффектов структурообразования воды вблизи неполярных групп и, в частности, их влияния на параметры межмолекулярного и электростатического взаимодействия в растворах и гелях полиэлектролитов.

Представленные в таблице и на рис. 4 и 5 значения параметров χ_H и ξ в зависимости от природы геля и состава среды позволяют высказать некоторые соображения о причинах, обусловливающих либо резкий коллапс, либо плавную контракцию полиэлектролитных гелей. Принципиален тот факт, что значения χ_H в резко коллапсирующих гелях на основе ПАА при приближении к порогу коллапса не превышают 0.2, что существенно ниже критического значения 0.5. Таким образом, если рассматривать только энтальпию взаимодействия полимерных цепей и среды, растворитель все время остается "хорошим". Конечно, нельзя исключить возможность того, что это взаимодействие резко ухудшится при увеличении содержания ацетона более 40%, однако приблизительное постоянство χ_H для гелей на основе ПАА в диапазоне содержания ацетона 0–40%, скорее, свидетельствует об обратном. Относительно малые величины χ_H по сравнению с теоретическими оценками интегрального параметра χ в коллапсирующих системах означают, что коллапс обеспечивается большими положительными значениями энтропийного параметра χ_S (уравнение (4)). В качестве возможного источника положительных значений χ_S можно указать на сильное структурирование воды внутри геля в результате как гидрофобной гидратации, так и гидратации полярных групп. При приближении к точке коллапса структурирование усиливается, что в конечном итоге приводит к превышению критического значения χ и кооперативной дегидратации сетки геля, сопровождаемой выигрышем в энтропии.

Такой же энтропийно выгодный переход можно ожидать для гелей на основе поликислот, однако в этом случае наблюдается не объемный фазовый переход, т.е. коллапс, а плавная контракция геля (рис. 1). Возможно, причина различий в поведении полиэлектролитных гелей на основе полиакриламида и поликислот состоит в следующем. В гелях ПМАК/КПМАК и ПАК/КПАК соседствующие друг с другом заряженные и незаряженные звенья имеют одинаковую химическую природу, что делает возможным следующее равновесие между ними в набухшем состоянии:

$$\mathrm{N{-}COOH + M{-}COO^-K^+ \rightleftharpoons} \\ \mathrm{\rightleftharpoons N{-}COO^-K^+ + M{-}COOH}, \qquad (14)$$

где N и M – различные участки полимерной сетки. Эта схема описывает миграцию отрицательного заряда по сетке в результате обратимой реакции диссоциации карбоксильных групп. Точнее, мигрирует подвижный протон, переходя вдоль цепи от неионизированной карбоксильной к карбоксилатной группе. Возможность подобной миграции означает появление большого числа микросостояний, связанных с расположением заряженных звеньев в сетке, что приводит к появлению дополнительного положительного энтропийного вклада в свободную энергию гелей на основе поликислот. В гелях на основе ПАА акриламидные звенья не способны диссоциировать, и дополнительный положительный энтропийный вклад миграции протонов по цепи не реализуется (или реализуется в значительно меньшей степени за счет небольшого количества карбоксильных групп, образовавшихся в результате отмывки геля или/и гидролиза). Наличие дополнительного положительного энтропийного вклада для гелей поликислот приводит к уменьшению значений χ_S, что предотвращает дискретный фазовый переход – коллапс.

Таким образом, выявленная особая роль энтропии в процессе подготовки кооперативного фазового перехода в полиэлектролитных гидрогелях ставит ряд вопросов, требующих дальнейшего экспериментального исследования. В частности, это касается влияния температуры на термодинамические параметры коллапса для рассмотренных в работе гелей, а также количественной оценки термодинамических характеристик процессов гидратации, в том числе гидрофобной, для возможно более широкого круга полиэлектролитных гелей различной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппова О.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
2. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
3. *Dusek K., Patterson D.* // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 7. P. 1209.
4. *Tanaka T.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
5. *Tanaka T.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
6. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 6. P. 623.
7. *Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
8. *Кленин В.И.* Термодинамика систем с гибкоцепным полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
9. *Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 3. № 4. С. 885.
10. *Василевская В.В., Семенов А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1535.
11. *Крамаренко Е.Ю., Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1570.
12. *Horkay F., Tasaki I., Basser P.J.* // Biomacromolecules. 2000. V. 1. № 1. P. 84.
13. *Horkay F., Tasaki I., Basser P.J.* // Biomacromolecules. 2001. V. 2. № 1. P. 195.
14. *Horkay F., Basser P.J.* // Resent Res. Devel. Macromol. 2003. V. 7. P. 293.
15. *Сафронов А.П., Терзиян Т.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1150.
16. *Safronov A.P., Zubarev A.Yu.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 743.
17. *Safronov A.P., Smirnova Ye.A., Pollack G.H., Blyakhman F.A.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 1431.
18. *Safronov A.P., Blyakhman F.A., Shklyar T.F., Terziyan T.V., Kostareva M.A., Tchikunov S.A., Pollack G.H.* // Macromol. Chem. Phys. 2009. V. 210. P. 511.
19. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 365–371

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

УДК 541.64:543.422.25:539.3

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ДЕФОРМАЦИИ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

© 2011 г. В. М. Чернов, А. В. Бутаков

Челябинский государственный университет

454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Поступила в редакцию 10.08.2010 г.
Принята в печать 18.10.2010 г.

В образцах сшитого полиизопренового каучука, подвергнутого различной степени растяжения λ, методом ЯМР на частоте протонов 25 МГц измерен спад поперечной намагниченности и найден второй момент M_2 остаточного диполь-дипольного взаимодействия. Теоретическая зависимость $M_2(\lambda)$, построенная на основе классической теории упругости каучука, предполагающей, что распределение расстояний между узлами химических сшивок гауссово, а деформация аффинная, существенно отличается от экспериментальной. Совпадения теории с экспериментом удалось достичь после учета неаффинности деформации, являющейся следствием распределения густоты химических сшивок по объему образца, и замены гауссовой цепной модели на ланжевеновскую.

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования крупномасштабных движений молекул и состояния узлов сшивок в сетчатых полимерах широко используют методы ядерной магнитной резонансной спектроскопии и релаксометрии [1–11]. Особый интерес представляет изучение тонких количественных эффектов поведения сшитых макромолекул в процессе деформации, в частности одноосного растяжения [3–11]. Обычно результаты экспериментальных ЯМР-исследований растянутых эластомеров рассматриваются с позиций классической теории упругости каучука, предполагающей, что деформация является аффинной и распределение расстояний между узлами химических сшивок гауссово. Приведенные в работе [7] результаты исследования расщепления линии ЯМР дейтерия при растяжении образца сшитого 1,4-*цис*-полибутадиена свидетельствуют о полном совпадении эксперимента с теорией [8]. Однако данные работ [4–6] по измерению времени спин-спиновой релаксации и второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия в ряде сшитых эластомеров указывают на то, что данные параметры гораздо слабее зависят от степени растяжения, чем предсказанные теорией [8, 11].

Цель настоящей работы – проведение нового эксперимента по измерению спада поперечной намагниченности (**СПН**) и определению второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия в слабо сшитом эластомере, подвергнутом одноосному растяжению в достаточно широком диапазоне деформаций. Полученные результаты объясняются на основе введения ланжевеновской функции распределения расстояний между узлами химических сшивок и учета неаффинности деформации образца.

E-mail: chernov@csu.ru (Чернов Владимир Михайлович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили четыре образца слабо сшитого полиизопренового каучука СКИ-3, вулканизованного серой с концентрацией 1 мол. %. Вулканизация эластомера происходила на вальцах при 143°C в течение 20 мин. Плотность сетки химических сшивок ν и средняя ММ отрезков цепи сетки между сшивками M_c, определенные методом Флори–Ренера, равны соответственно 3.5×10^{-5} моль/см^3 и 2.6×10^4 [12]. Число свободносочлененных жестких сегментов (сегментов Куна) N_e, находящихся между узлами сетки, равно 75, если считать (согласно работе [13]), что в сегменте Куна 3.6 мономерных звена. Один образец служил в качестве исходного (образец 1), а три подвергали различной степени одноосного растяжения $\lambda = 2$, 3 и 4 (образцы 2, 3, 4). Методика приготовления образцов была следующей. Полоски исходной резины после соответствующего растяжения фиксировали зажимами и помещали внутрь полости, которую заливали эпоксидной смолой. После полного отверждения смолы (через двое суток) из полученного бруска вырезали ее центральный участок длиной около 20 мм, которому после слесарной обработки придавали форму цилиндра. Полученная капсула изображена на рис. 1. При помещении капсулы внутрь пробирки спектрометра, а самой пробирки в датчик ось растяжения образца оказывалась направленной поперек магнитного поля $\mathbf{H}_0$.

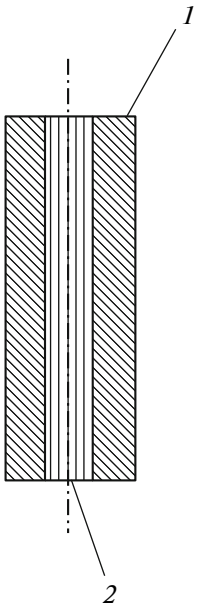


Рис. 1. Капсула с образцом: *1* – оболочка из затвердевшей эпоксидной смолы, *2* – растянутый вдоль оси симметрии образец.

С помощью импульсной последовательности Хана $90^\circ_0 - \tau - 180^\circ_{90}$ на резонансной частоте протонов 25 МГц во всех исследуемых образцах измеряли СПН. Сигнал от растянутых образцов содержал характерную для твердого тела быстро затухающую компоненту от протонов затвердевшей эпоксидной оболочки. Эта компонента была отделена от медленно затухающего (полезного) сигнала протонов исследуемой резины после гауссовой экстраполяции полезного сигнала на нулевой момент времени. Во избежание нарушения целостности эпоксидной оболочки эксперименты проводили только при комнатной температуре 22°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При температуре проведения эксперимента в исследуемых эластомерах СПН, как и в линейных ненапряженных полимерах, состоит из двух компонент: быстро затухающей, имеющей гауссоподобный вид, и медленно затухающей (хвоста), по форме близкой к экспоненциальной [14–17]. В работах [12, 16] при исследовании линейных и сшитых полимеров было показано, что медленно затухающая компонента относится к концевым участкам, а быстро затухающая – к внутренним участкам молекул между зацеплениями и сшивками. Ниже будет использовано такое же отнесение. В последующих расчетах медленно затухающая компонента была аппроксимирована экспонентой и вычтена из общего СПН. Полученный спад $A_2(t)$, согласно работам [5, 14], представлен в виде функции

$$A_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2^b}\right) A_2^{pl}(t), \qquad (1)$$

где T_2^b – время поперечной релаксации, описывающее быстрые мелкомасштабные движения, A_2^{pl} – определяемый остаточным диполь-дипольным взаимодействием не зависящий от температуры СПН в области плато T_2. В исходном образце путем деления A_2^{pl}, измеренного при 100°C, на $A_2(t)$, полученное при комнатной температуре, было найдено время T_2^b (2.5 мс). Полагая, что T_2^b не зависит от степени растяжения [5, 6], из полученных в эксперименте зависимостей $A_2(t)$, согласно выражению (1), были рассчитаны изображенные на рис. 2 функции A_2^{pl} для растянутых образцов. По уменьшению A_2^{pl} в e раз затем были найдены времена их затухания T_2^{pl}. Для проверки правомерности изложенной методики расчета T_2^{pl} один из образцов с растяжением $\lambda = 2$ был нагрет до 80°C. Оказалось, что измеренное в эксперименте время T_2^{pl} (1.42 мс) практически совпадает с рассчитанным (1.44 мс). Ошибка в определении времени T_2^{pl} включала в себя ошибку прямых измерений, которая не превышала 1%, и ошибки косвенных измерений, возникающие при определении толщины образца после растяжения и неравномерности толщины пластинки исходной резины.

Как видно на рис. 2, форма спадов A_2^{pl} является гауссовой для всего диапазона изменения растяжения, поэтому второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия рассчитывали как для гауссова СПН

$$M_2^{\perp} = \frac{2}{\left(T_2^{pl}\right)^2}, \qquad (2)$$

где индекс $\perp$ означает угол $\alpha = 90^\circ$ между направлением вытяжки и полем $\mathbf{H}_0$.

Найденные значения T_2^{pl} и $M_2^{\perp}$ для каждой степени растяжения λ представлены в табл. 1. В нашей работе также проведен анализ данных работы [6], в которой авторы осуществляли одноосное растяжение образца натурального каучука вдоль направления внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0$. Второй момент $M_2^{\parallel}$, где индекс $\parallel$ означает угол $\alpha = 0^\circ$ между направлением вытяжки и полем $\mathbf{H}_0$, находился авторами из β-эхо-функции. В табл. 2 приведены данные этой работы.

В общем случае второй момент M_2^{α} остаточного диполь-дипольного взаимодействия зависит

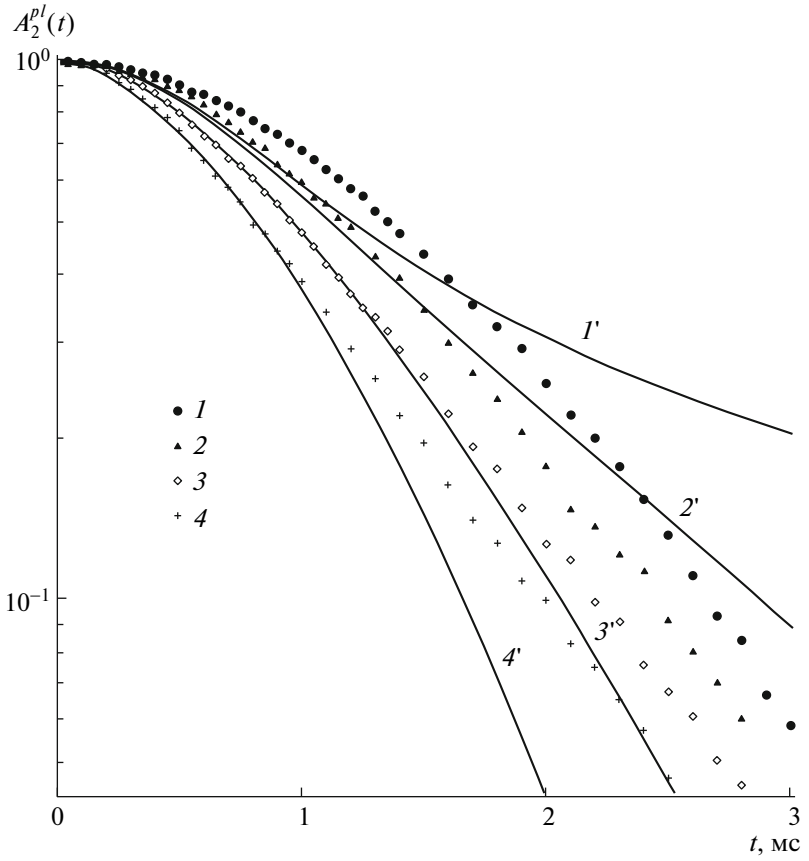


Рис. 2. Спад поперечной намагниченности A_2^{pl} после вычета хвоста и деления на $\exp\left(-\frac{t}{T_2^b}\right)$ в растянутых образцах при $\lambda = 1$ (*1*, *1'*), 2 (*2*, *2'*), 3 (*3*, *3'*) и 4 (*4*, *4'*). *1–4* – экспериментальные кривые, *1'–4'* – теоретические.

как от степени растяжения λ, так и угла α. Первое связано с увеличением длины векторов **R**, соединяющих химические узлы сетки, второе – с ориентационным упорядочением, обусловленным преимущественной ориентацией векторов вдоль направления вытяжки. Согласно работе [6], второй момент M_2^α можно представить в виде

$$M_2^\alpha = 5M_2^i\left\langle\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)^2\right\rangle \quad (3)$$

Здесь θ – угол между векторами **R** и $\mathbf{H}_0$, $\langle ... \rangle$ – среднее по распределению θ, M_2^i – изотропно-порошковый второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия.

На рис. 3 приведен результат расчета отношений вторых моментов остаточного диполь-дипольного взаимодействия M_2^i/M_2^α для углов $\alpha = 0°$ и 90°, в случае гауссова распределения для углов θ с варьируемой дисперсией σ. В работе [6] было установлено экспериментально, что степеням растяжения $\lambda = 2$ и 5 соответствуют дисперсии $\sigma = 54°$ и 44° соответственно. На рис. 3 это обозначено двумя вертикальными линиями, пересечение которых с кривыми отношений вторых моментов остаточного диполь-дипольного взаимодействия дает по две реперные точки зависимостей M_2^i/M_2^α от степени растяжения λ. Третьей точкой зависимостей служила точка $M_2^i/M_2^\alpha = 1$ при $\lambda = 1$. По найденным зависимостям M_2^i/M_2^α (λ) определили приведенные в табл. 1, 2 и на рис. 4 изотропно-порошковые вторые моменты M_2^i для всех λ в обоих эксперимен-

Таблица 1. Значения T_2^{pl}, $M_2^\perp$ и M_{2i} в зависимости от растяжения λ в эксперименте настоящей работы

λ	T_2^{pl}, мс	$M_2^\perp \times 10^{-6}$, с$^{-2}$	$M_2^i \times 10^{-6}$, с$^{-2}$
1.0	1.66 ± 0.01	0.726 ± 0.009	0.726 ± 0.009
2.0	1.44 ± 0.03	0.96 ± 0.04	1.15 ± 0.05
3.0	1.16 ± 0.04	1.49 ± 0.11	1.89 ± 0.13
4.0	1.0 ± 0.05	2.0 ± 0.2	2.6 ± 0.3

Таблица 2. Значения $M_2^{\parallel}$ и M_{2i} в зависимости от растяжения λ в эксперименте работы [6]

λ	$M_2^{\parallel} \times 10^{-6}$, с$^{-2}$	$M_2^i \times 10^{-6}$, с$^{-2}$
1.0	1.2	1.2
1.05	1.3	1.28
1.18	1.4	1.34
1.40	1.5	1.38
1.53	1.6	1.45
1.75	2.1	1.85
2.14	2.7	2.31
2.48	3.5	2.93
3.03	4.5	3.68
3.33	6.8	5.59
3.96	8.3	6.54

тах. Как видно из табл. 1 и 2, полученные значения моментов M_2^i слабо отличаются от $M_2^{\perp}$ и $M_2^{\parallel}$. Это свидетельствует о том, что ориентационное упорядочение является слабым, и распределение $\mathbf{R}(\theta)$ близко к равновероятному.

Теоретическая зависимость $M_2^i(\lambda)$ [18]

$$M_2^i \sim \left(\lambda^4 - \frac{2}{3}\lambda + \frac{2}{3}\frac{1}{\lambda^2}\right), \qquad (4)$$

выведенная на основе предположений о гауссовом распределении расстояний между узлами химических сшивок и аффинной деформации, представлена на рис. 4 (кривая *1*). Для удобства сравнения полученных данных была проведена процедура приведения – пропорционального изменения всех величин таким образом, чтобы как экспериментальные, так и теоретическая кривые выходили из одной и той же точки при $\lambda = 1$ по эксперименту работы [6]. Из рисунка следует, что теоретическая зависимость $M_2^i(\lambda)$ существенно более сильная, чем экспериментальные.

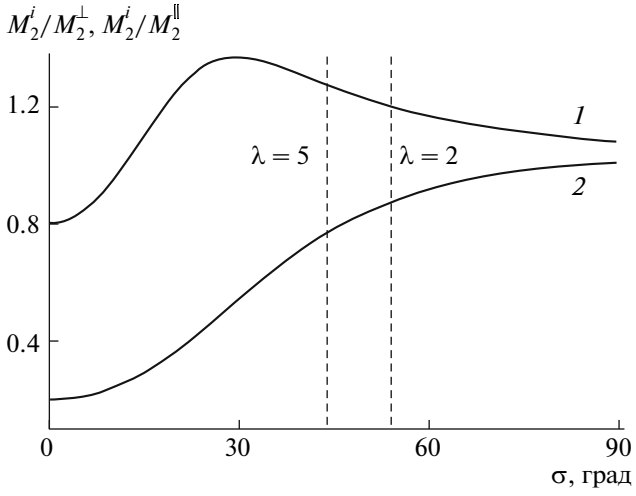


Рис. 3. Зависимости отношений $M_2^i/M_2^{\perp}$ (*1*) и $M_2^i/M_2^{\parallel}$ (*2*) от дисперсии σ.

Одной из причин несоответствия теории с экспериментом, как мы полагаем, является использование и в классической теории упругости каучука, и при расчетах расщеплений в спектрах ЯМР и вторых моментов линий в растянутых образцах упрощенной модели гауссовых цепей, которая применима только тогда, когда расстояние между узлами химических сшивок много меньше контурной длины молекулы и растяжения являются слабыми ($\lambda < 2$). Именно при этих степенях растяжения выполнены эксперименты, описанные в работах [7, 8]. В общем случае, как показано в работе [19], необходимо использовать ланжевеновские цепи. Для таких цепей в отсутствие растяжения второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия должен быть записан в виде [20]

$$M_2^i = M_2^{rl}\left(1 - \frac{3L(\beta)}{\beta}\right)^2, \qquad (5)$$

где L – функция Ланжевена, $\beta = \arg L\left(\frac{R}{nl}\right)$, n – число сегментов Куна в цепи сетки, l – длина сегмента, M_2^{rl} – второй момент жесткой решетки.

При деформации сетки химических сшивок происходит изменение положения вектора $\mathbf{R}$ в пространстве: вектор $\mathbf{R}$ переходит в новый вектор $\mathbf{R}'$. При условии, что имеет место сохранения объема образца, а распределение по θ с учетом сказанного выше близко к равновероятному, эти векторы связаны соотношением [18]

$$R'^2 = R^2\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \qquad (6)$$

Произведя в выражении (5) замену R на R' и приняв, что $R = \sqrt{n}\,l$, для M_2^i получаем

$$M_2^i = M_2^{rl}\left(1 - \frac{\frac{3}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)}}{\arg L\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)}\right)}\right)^2 \qquad (7)$$

Функция (7) приведена на рис. 4 (кривая *2*). Видно, что модель ланжевеновских цепей дает на порядок лучшее соответствие между теорией и экспериментом. Тем не менее различие между ними остается значительным.

Мы считаем, что основной причиной различия между теоретическими и экспериментальными зависимостями второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия является неоднородность распределения густоты химических сшивок ν по объему образца и, как след-

ствие, неаффинность деформации при его растяжении. Представим образец эластомера как совокупность m элементарных отличающихся друг от друга степенью сшивания образцов, имеющих вторые моменты M_{21}, M_{22}, ..., M_{2m} и относительные доли p_1, p_2, ..., p_m соответственно ($\sum_{i=1}^{m} p_i = 1$). Из полученной в работе [20] связи $\nu \sim \sqrt{M_2^i}$ следует, что в качестве функции плотности распределения густоты химических сшивок следует выбрать функцию $p\left(\sqrt{M_{2i}}\right)$. Тогда результирующий СПН $A_2^{\lambda}(t)$ при растяжении образца в λ раз примет вид

$$A_2^{\lambda}(t) = \sum_{i=1}^{m} p_i \exp\left(-\frac{M_{2i}\lambda_i^{x_i} t^2}{2}\right), \qquad (8)$$

где значения $\lambda_i^{x_i}$ определяются из графика теоретической зависимости второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия для ланжевеновских цепей (рис. 4, кривая *2*) как отношение второго момента при данном растяжении λ_i ко второму моменту без растяжения.

Для нахождения закона изменения степени растяжения λ_i для каждого элементарного образца исходили из того, что после деформации система находится в равновесии, т.е. сила, прикладываемая к любому элементарному образцу, имеет одно и то же значение. Из закона сохранения объема образца и связи силы с механическим напряжением H получаем

$$\frac{H_i}{H_1} = \frac{S_1}{S_i} = \frac{\lambda_i}{\lambda_1} \qquad (9)$$

($2 \le i \le m$, S_i – площадь поперечного сечения i-го элементарного образца).

Из теории упругости каучука [21] следует, что приложенное напряжение связано со степенью растяжения соотношением

$$H = \frac{\gamma \rho RT}{M_c}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right), \qquad (10)$$

в котором γ – числовой коэффициент, его величина зависит от особенностей структуры сетки; ρ – плотность полимера; R – газовая постоянная; T – температура. С учетом полученной в работе [20] связи

$$M_{2i} \sim \frac{1}{M_c^2} \qquad (11)$$

выражение (10) перепишется в виде

$$H_i \sim \sqrt{M_{2i}}\left(\lambda_i^2 - \frac{1}{\lambda_i}\right) \qquad (12)$$

В результате искомая система уравнений для нахождения λ_i при растяжении образца в λ раз запишется в виде

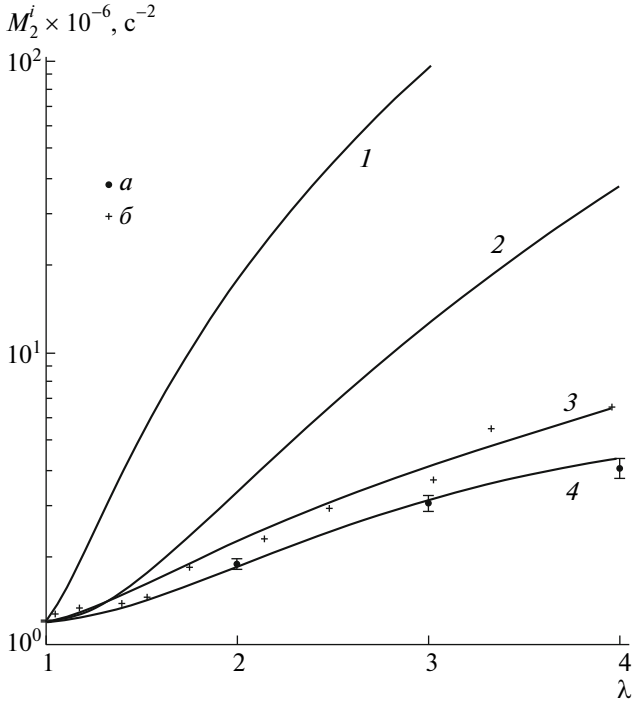


Рис. 4. Зависимость изотропно-порошкового второго момента M_2^i от степени растяжения λ. *а* – экспериментальные значения, найденные в данной работе, *б* – в работе [6]. *1* и *2* – теоретические кривые, полученные в предположении аффинной деформации образца и гауссового и ланжевеновского распределений расстояний между узлами химических сшивок соответственно; *3* и *4* – теоретические кривые, полученные в предположении неаффинной деформации образца и ланжевеновского распределения расстояний между узлами химических сшивок.

$$\begin{cases} \dfrac{\lambda_1}{\lambda_i}\dfrac{\sqrt{M_{2i}}\left(\lambda_i^2 - \dfrac{1}{\lambda_i}\right)}{\sqrt{M_{21}}\left(\lambda_1^2 - \dfrac{1}{\lambda_1}\right)} = 1 \\ \displaystyle\sum_{i=1}^{m} p_i \lambda_i = \lambda \end{cases} \qquad (13)$$

При осуществлении подгонки теории к эксперименту было установлено, что подбор функции $p\left(\sqrt{M_{2i}}\right)$ неоднозначен. При этом подборе необходимо учитывать форму СПН и задаваться физически реальными значениями вторых моментов остаточного диполь-дипольного взаимодействия элементарных образцов. Наиболее простыми и удовлетворяющими таким требованиям являются прямоугольные распределения, изображенные на рис. 5. Найденные для нашего эксперимента из выражения (8) теоретические зависимости $A_2^{\lambda}(t)$ показаны на рис. 2. Как видно, теоретические СПН оказались достаточно близ-

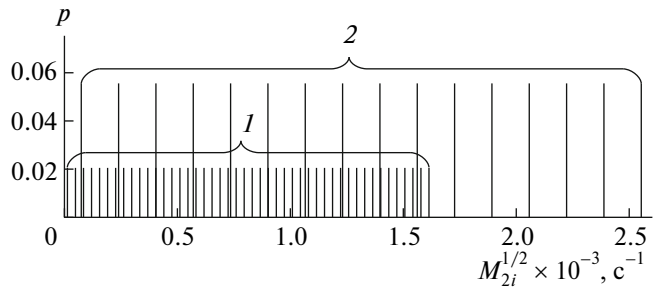


Рис. 5. Функции распределения вероятностей $p\left(\sqrt{M_{2i}}\right)$, полученные для результатов данной работы (*1*) и работы [6] (*2*).

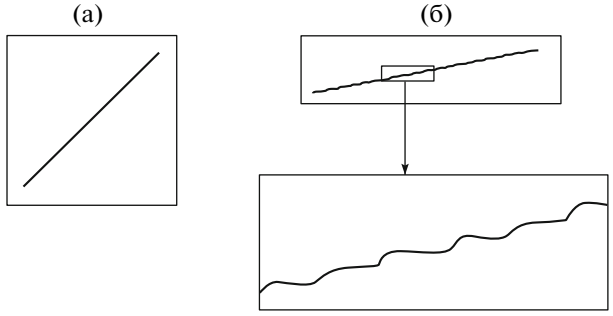


Рис. 6. Иллюстрация сочетания деформаций – аффинной на макроуровне с неаффинной на микроуровне: а – исходный образец, б – растянутый.

кими к экспериментальным данным. Для каждой степени растяжения λ по уменьшению сигнала $A_2^{\lambda}(t)$ в *e* раз определяли время поперечной релаксации T_2^{λ}, а затем рассчитывали второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия M_{2i}^{λ}. Полученные теоретические зависимости $M_{2i}^{\lambda}(t)$ представлены на рис. 4 (кривые *3* и *4*).

Сравнительно большое различие в форме рассчитанного и экспериментального СПН в области плато T_2 исходного образца рис. 2 (кривые *1'* и *1*), на наш взгляд, связано с тем, что в недеформированном слабо сшитом полимере форма СПН главным образом определяется не химическими сшивками как таковыми, а постоянными зацеплениями, под которыми мы понимаем стабилизированные химическими сшивками иммобилизованные физические узлы [12].

Основной результат настоящей работы – доказательство того, что при одноосном растяжении сшитого эластомера наблюдается неаффинная деформация, что находится в явном противоречии с классической теорией упругости каучуков [21], базирующейся на том, что деформация является аффинной. Полагаем, что данное противоречие разрешается следующим образом. На рис. 6а в виде квадрата изображен недеформированный образец, внутри которого проведена воображаемая прямая линия. В случае аффинной деформации образца (рис. 6б) эта линия снова должна перейти в прямую, что хорошо выполняется на макроуровне (верхняя часть рис. 6б). Однако на микроуровне (нижняя часть рис. 6б) прямая линия превращается в совокупность кривых линий – деформация оказывается неаффинной. Выявленная нами неаффинность деформации касается микроуровня, определяемого средним расстоянием между узлами химических сшивок. Отметим, что факт неаффинности деформации вследствие распределения концентрации сшивок установлен также в работе [22] по изменению местоположения внедренных в биополимер флуоресцентных шариков микронного размера при осуществлении деформации сдвига.

Наши расчеты проведены для случая, когда диполь-дипольные взаимодействия обусловлены только внутримолекулярными взаимодействиями ядерных спинов. Полагаем, что неучет межмолекулярного вклада в релаксацию поперечной намагниченности в исследуемой области температур существенно не влияет на конечный результат расчетов, потому что, с одной стороны, межмолекулярный вклад значительно меньше внутримолекулярного [23], а с другой, сшивки оказывают качественно одинаковое влияние на величину остаточного диполь-дипольного взаимодействия – как внутримолекулярная, так и межмолекулярная его компоненты возрастают при увеличении густоты сшивок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замена упрощенной модели гауссовых цепей на ланжевеновские дает на порядок лучшее соответствие между теоретическими и экспериментальными зависимостями второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия $M_{2i}(\lambda)$. Тем не менее различие между ними остается значительным. Полного совпадения теории с экспериментом удалось добиться только после учета неаффинности деформации, являющейся следствием распределения густоты химических сшивок по объему образца и ланжевеновского распределения расстояний между узлами химических сшивок. Выявленная неаффинность проявляется на микроуровне, определяемым средним расстоянием между узлами химических сшивок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sperling L.H.* Introduction to Physical Polymer Science. New York: Wiley, 2006.
2. *Федотов В.Д., Шнайдер Х.* Структура и динамика полимеров. Исследования методом ЯМР. М.: Наука, 1992.

3. *Тюрин В.А., Маклаков А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1437.
4. *Федотов В.Д., Чернов В.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 216.
5. *Чернов В.М.* Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1980.
6. *Callaghan P.T., Samulski E.T.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 1. P. 113.
7. *Ries M.E., Brereton M.G., Klein P.G.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4961.
8. *Klein P.G., Ries M.E.* // Progr. Magn. Res. Spectr. 2003. V. 42. P. 31.
9. *Марченков В.В.* Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, 1985. С. 31.
10. *Kulagina T.P., Marchenkov V.V., Provotorov B.N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 31. P. 420.
11. *Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 23.
12. *Чернов В.М., Бутаков А.В.* // Структура и динамика молекулярных систем. А. 2009. №. 6. С. 116.
13. *Чернов В.М., Бутаков А.В., Краснопольский Г.С.* // Вестн. ЮУрГУ. 2009. № 10 (143). С. 107.
14. *Федотов В.Д., Чернов В.М., Вольфсон С.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 679.
15. *Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
16. *Kimmich R., Kopf M., Callaghan P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. P. 1025.
17. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
18. *Warner M., Callaghan P.T., Samulski E.T.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4733.
19. *Kuhn W., Grun F.* // Kolloid-Zeitschrift. 1942. B. 101. S. 248.
20. *Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.И., Шевелев В.А., Лиманский И.С., Баланина И.В.*// Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
21. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
22. *Wen Q., Basu A., Winer J.S.* // New J. Phys. 2007. V. 9. P. 428.
23. *Рот Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х.* Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 372–377

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539(2+3)

О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕР МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ[1]

© 2011 г. Д. А. Панчук*, С. Л. Баженов, А. В. Большакова*, Л. М. Ярышева*, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев****

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет*
119992 Москва, Ленинские горы

***Учреждение Российской академии наук*
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.
Принята в печать 18.10.2010 г.

Проведен анализ данных по оценке прочности покрытий на основе благородных металлов (Pt, Au), нанесенных на пленки ПЭТФ методом ионно-плазменного напыления. Обнаружено, что параллельно с осаждением металла при указанном способе его нанесения происходит модификация поверхностного слоя полимера в результате взаимодействия с плазмой. Это приводит к возникновению сложной, трехслойной структуры вблизи поверхности полимера. Предложен новый метод оценки прочности покрытий, нанесенных на полимерные подложки. Метод позволяет анализировать деформационно-прочностные свойства трехслойных систем, которые возникают при нанесении нанометровых слоев благородных металлов на полимерные пленки методом ионно-плазменного напыления. Полученные соотношения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Металлизированные полимерные пленки широко используются от упаковки продуктов до микроэлектроники и биосенсоров [1–3]. На структуру металлических покрытий влияют зарождение, рост и адгезия металлических пленок к полимерам. Металлические слои могут быть получены на поверхности полимера ионно-плазменным, вакуумным напылением или электрохимической процедурой [4].

Способ нанесения металлических слоев на полимеры может оказывать существенное влияние на их структуру, а следовательно, на их свойства. В частности, в работе [5] было показано, что нанесение золотого покрытия на поверхность ПЭТФ методом термического испарения металла в вакууме или ионно-плазменным напылением приводит к получению систем, различающихся по структуре металлических слоев, а также характеру их взаимодействия с полимером-подложкой. В недавних работах [6, 7] было установлено, что при ионно-плазменном напылении благородных металлов на полимеры происходит не только конденсация металла на поверхности, но и взаимодействие плазмы с поверхностью полимера. В результате этого образуется сложная система полимер–металл, в которой кроме полимера-подложки и слоя металла присутствует и модифицированный в холодной плазме поверхностный слой полимера.

Цель настоящей работы – попытка оценки вклада каждого из компонентов такой сложной системы в прочностные свойства слоев, получаемых при нанесении благородных металлов ионно-плазменным методом на поверхность ПЭТФ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 6 × 22 мм. На указанные образцы наносили слои золота и платины различной толщины методом ионно-плазменного напыления на установке "Eiko IB-3". Для определения толщины покрытия использовали следующую методику. На стеклянную подложку в аналогичных условиях наносили тонкую пленку исследуемого материала, затем с помощью тонкой деревянной палочки,

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

E-mail: pandaa85@rambler.ru (Панчук Дарья Аркадьевна).

которая не нарушала целостность подложки, царапали покрытие и измеряли высоту царапины с помощью атомно-силового микроскопа. В результате этих измерений строили калибровочные графики зависимости толщины покрытия от времени напыления металла на стеклянную подложку. Толщину покрытия регулировали временем напыления.

Образцы ПЭТФ с металлическим покрытием растягивали с помощью динамометра "Instron-1122" с постоянной скоростью 10 мм/мин при 20°C. Микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520" и атомно-силовом микроскопе "Nanoscope-IIIa" ("Digital Instruments", Санта-Барбара, США) в контактном режиме сканирования.

Прочность нанесенных покрытий оценивали с помощью соотношения

$$\sigma* = L\sigma_0/3h, \qquad (1)$$

где h – толщина покрытия, σ^* – предел его прочности, σ_0 – напряжение в подложке. Подробности метода расчетов изложены в работах [8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость прочности платинового и золотого покрытий, нанесенных на пленку-подложку ПЭТФ ионно-плазменным методом и вычисленных с помощью соотношения (1), от их толщины [9, 10]. Хорошо видно, что прочность обоих металлов практически не зависит от их толщины в интервале от 30 до ~15 нм. Значение прочности обоих металлов в указанном диапазоне толщины колеблется от 180 до 220 МПа для золота и от 250 до 300 МПа для платины. Эти величины количественно соответствуют известным значениям прочности для блочных металлов (176–250 МПа для золота и 240–350 МПа для платины) [11]. В то же время из рис. 1 следует, что начиная с толщины ~15 нм прочность обоих металлов начинает стремительно увеличиваться с уменьшением толщины нанесенного покрытия. Значение прочности для платины достигает 1800 МПа, для золота – 3700 МПа. Как видно, прочность металла в нанослоях по крайней мере на порядок превосходит прочность блочного материала. Важно отметить, что сильнейшее влияние на значения прочности покрытий оказывает температура деформирования пленки-подложки. Как видно на рис. 1, это влияние имеет место только в области малых значений толщины покрытий (до ~10 нм). При большей толщине прочность покрытия перестает зависеть от температуры деформирования, и его значения стремятся к значениям прочности металлов в блоке. Очевидно, что прочность блочных благородных металлов, имеющих весьма высокие температуры плавления ($T_{пл}$(Au) = 1063°C, $T_{пл}$(Pt) = = 1769°C), не может изменяться так сильно в столь малом температурном интервале. Возникает вопрос о том, насколько реальными являются столь высокие значения прочности металлических покрытий в области их малых значений толщины. Дело в том, что формула (1), использованная для оценки прочности покрытий в данной работе, дает адекватное значение прочности только для двуслойной системы полимер–металлическое покрытие, которая была названа в работах [12–15] твердое покрытие на податливом основании. В этом случае главным параметром, позволяющим оценить прочность, являются размеры фрагментов разрушения покрытия L, возникающие при растяжении полимера-подложки.

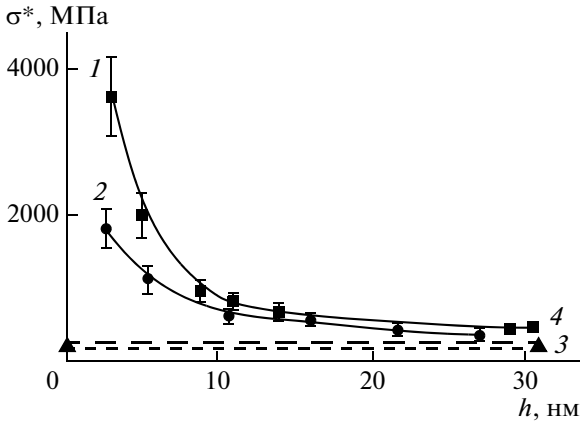


Рис. 1. Зависимость прочности платинового (*1*) и золотого (*2*) покрытий, нанесенных на пленку-подложку ПЭТФ ионно-плазменным методом, от их толщины, расчет по формуле (1) при 20°C [10]; *3*, *4* – прочность блочных платины и золота [11].

В то же время, как показывают многочисленные исследования [16–18], сплошное покрытие на полимерных подложках образуется далеко не сразу при его ионно-плазменном или термическом напылении. Как правило, первые порции напыляемого металла конденсируются на поверхности полимера в виде отдельных островков. Другими словами, на первых этапах напыления металла на поверхности полимера образуется система дискретных нанокластеров, размер которых и их распределение по размерам, а также их взаимное расположение на подложке зависят от скорости напыления, температуры подложки, реакционной способности металлических атомов и т.д. В этой связи само понятие толщины покрытия при малых временах и скоростях напыления металла на поверхность полимера становится неопределенным. В таких случаях обычно говорят об эффективной или номинальной толщине покрытия [19, 20], поскольку по существу сплошного единого покрытия на поверхности полимера на

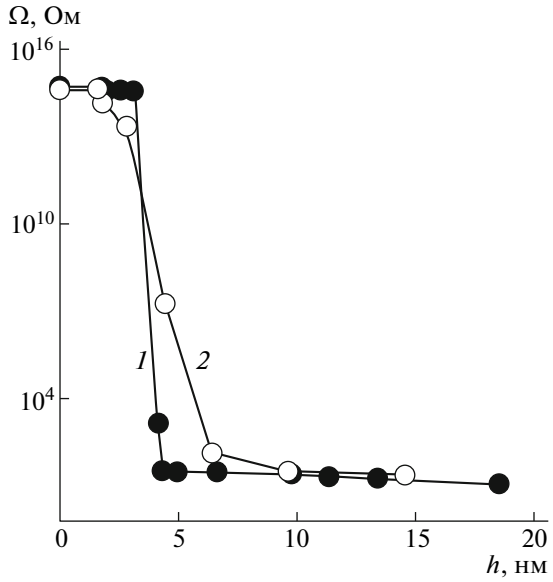


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления Ω тонких слоев золота от их толщины *h*. Металл нанесен на полимер методом ионно-плазменного (*1*) и термического (*2*) напыления [5].

начальных этапах напыления металла не образуется. Данное обстоятельство вызывает очевидные затруднения при оценке механических свойств покрытий в области их малой толщины, поскольку значение толщины *h* входит в формулу (1).

Естественно, что такой механизм образования покрытий сильнейшим образом влияет на свойства системы полимер–металл в целом. На рис. 2 представлена зависимость поверхностного электрического сопротивления от толщины металлического (Au) покрытия [5], нанесенного ионно-плазменным и термическим напылением. Хорошо видно, что в обоих случаях электрическое сопротивление не зависит от толщины золотого покрытия до тех пор, пока его толщина составляет не менее ~5–7 нм. Дальнейшее понижение номинальной толщины покрытия приводит к резкому возрастанию сопротивления (более чем на 12 порядков). Очевидно, что столь резкое увеличение электрического сопротивления связано с нарушением сплошности металлического слоя, что нарушает перколяцию металлических кластеров на поверхности полимера и, как следствие, приводит к соответствующему падению электропроводности.

Итак, на первых этапах нанесения (напыления) благородных металлов на полимерную поверхность не возникает единого непрерывного покрытия, а наблюдается фрагментация поверхностного слоя полимера, что позволяет использовать формулу (1) для оценки его прочности. Возникает вопрос о том, что же фрагментируется на поверхности полимера в отсутствие единого металлического покрытия? Этот вопрос был подробно рассмотрен в работе [21]. Оказалось, что при ионно-плазменном нанесении покрытий из благородных металлов на полимеры одновременно с их осаждением происходит обработка поверхности полимера холодной плазмой. Хорошо известно, что при воздействии холодной плазмы на полимеры происходит химическая модификация их поверхности. Это явление подробно изучено и широко применяется на практике [22, 23]. Воздействие плазмы на поверхность полимера используют главным образом для модификации контактных свойств (смачивания, адгезии к тонким слоям металла, способности к склеиванию, регулирования адгезии применяемых при печати красителей и т.п.). В настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что при обработке полимеров плазмой на их поверхности возникают модифицированные нанослои, имеющие свой химический состав, а также особые физико-химические, электрические и другие свойства.

Очевидно, что и деформационно-прочностные свойства модифицированных с помощью плазменной обработки нанослоев полимеров должны отличаться от свойств немодифицированного, исходного полимера. Действительно, как было показано в работах [6, 7, 21], обработка полимеров в холодной плазме приводит к возникновению на их поверхности достаточно жесткого поверхностного слоя, что придает им свойства системы твердое покрытие на податливом основании. При последующей деформации полимера-подложки модифицированный плазмой слой фрагментируется, что открывает возможность оценки деформационно-прочностных свойств указанных слоев с помощью подхода, развитого в работах [8–10, 12–15].

В работах [6, 21] было показано, что фрагментация модифицированного плазмой слоя существенно отличается от изученных ранее процессов фрагментации металлических покрытий. В пределах разброса экспериментальных данных можно сказать, что размер фрагментов разрушения *L* практически не зависит от времени обработки ПЭТФ плазмой. Это означает, что образование химически модифицированного слоя происходит в первые моменты обработки полимера плазмой. Дальнейшая обработка не сопровождается заметным увеличением толщины модифицированного слоя, которая остается практически постоянной. В то же время полученный результат соответствует характеристике некоторых других поверхностных свойств полимера [24], согласно которым краевой угол смачивания и плотность поверхностного заряда изменяются только в первые несколько десятков секунд обработки полимера плазмой, после чего остаются постоянными. Важно отметить, что толщина возникающего при обработке плазмой модифицированного поверх-

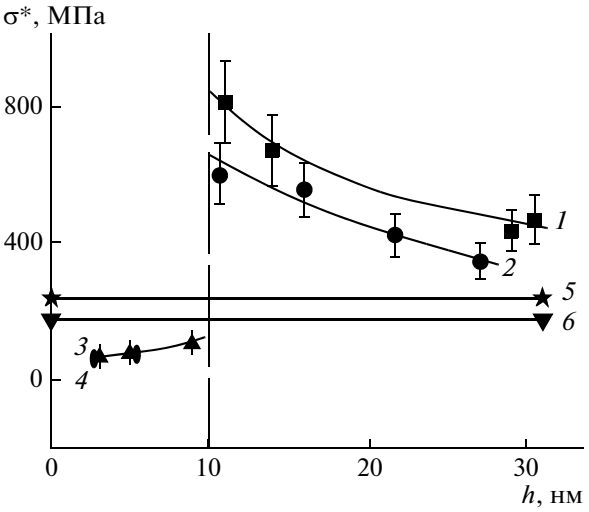


Рис. 3. Зависимость прочности σ* золотого (*1*) и платинового (*2*) покрытий от толщины нанесенного покрытия при 20°C и $h > 10$ нм, расчет по формуле (1); до 10 нм – расчет по формуле (1) с учетом толщины плазменного слоя (80 нм) для золота (*3*) и для платины (*4*); *5*, *6* – прочность блочных платины и золота.

ностного слоя (согласно микроскопическим данным [6, 21] и данным других методов исследования [25–27]) составляет ~50–150 нм. В частности, для ПЭТФ эта величина по разным оценкам близка к ~80 нм и практически не зависит от времени обработки полимера плазмой. Взяв за основу предположение о том, что толщина модифицированного слоя $h = 80$ нм, в работе [21] с помощью уравнения (1) была проведена оценка деформационно-прочностных свойств указанных слоев. Было показано, что для деформирования полимера подложки при 20°C прочность покрытия составляет ~33.3 МПа, а для деформирования при 90°C ~3.7 МПа. Как видно из представленных данных, в зависимости от температуры прочность модифицированного слоя полимера существенно изменяется. Несмотря на то, что полимер в этом слое, видимо, является сшитым [23], он остается чувствительным к переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Таким образом, зависимость прочности металлических покрытий от их толщины, представленная на рис. 1, не отражает реальную физическую картину явления, что не позволяет в полной мере использовать приведенные данные для оценки деформационно-прочностных свойств металлических покрытий, нанесенных методом ионно-плазменного напыления на металлы. Эта зависимость может быть использована только при такой толщине покрытия, где заведомо возникает непрерывный металлический слой на поверхности полимера. Согласно результатам электронной микроскопии [28] и некоторых других методов исследования [5], сплошное металлическое покрытие возникает на поверхности полимера при их номинальной толщине более 7–10 нм.

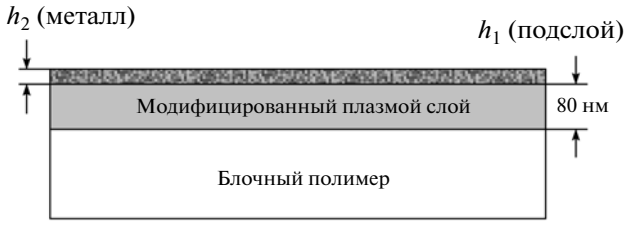


Рис. 4. Схематическое изображение полимерной пленки с нанесенным на ее поверхность слоем благородного металла методом ионно-плазменного напыления.

В этой связи данные рис. 1 можно условно разделить на две части. Одна часть значений такой зависимости характеризует прочность металлических покрытий, что отвечает номинальной толщине 10–30 нм, где реализуется непрерывное металлическое покрытие [5, 28]. Другая часть представленных значений соответствует номинальной толщине менее 10 нм, т.е. по сути – это прочность модифицированного плазмой поверхностного слоя полимера. Как уже говорилось, толщина указанного слоя практически постоянна при всех временах обработки полимера плазмой и равна ~80 нм. Если на рис. 1 для значений толщины покрытия менее 10 нм подставить значение 80 нм, то зависимость будет выглядеть принципиально иначе (рис. 3). Данные, представленные на рис. 3, конечно, имеют условный характер, но отражают трехслойную структуру рассматриваемой системы. В то же время формула (1), лежащая в основе оценок прочности, как было отмечено выше, по своему физическому смыслу позволяет оценивать прочность только двуслойных систем твердое покрытие на податливом основании.

В этой связи возникает необходимость получения количественных соотношений для анализа деформационно-прочностных свойств трехслойных систем полимер–покрытие, которые реализуются при ионно-плазменном напылении благородных металлов на полимеры. Попытаемся создать количественный подход для анализа такого рода трехслойных систем металл–модифицированный плазмой поверхностный слой полимера–полимер-подложка. Схематически строение такой системы представлено на рис. 4.

Одной из главных особенностей рассматриваемой системы является предположение о том, что модифицированный плазмой подслой, возникающий в первые моменты ионно-плазменного напыления металла, имеет постоянную толщину, а в процессе дальнейшего напыления изменяется толщина только слоя чистого металла, локализо-

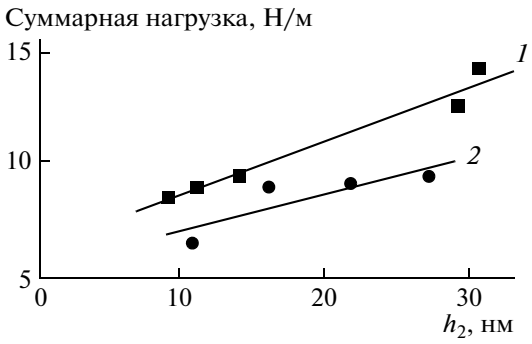


Рис. 5. Зависимость прочности двуслойного покрытия, умноженной на его суммарную толщину $\sigma_c(h_1 + h_2)$, от толщины металлического слоя h_2 для платинового (*1*) и золотого (*2*) покрытий, нанесенных ионно-плазменным методом на подложку ПЭТФ.

ванного на подслое. Это предположение имеет надежное экспериментальное обоснование.

Для анализа реальной ситуации рассмотрим тонкое покрытие, состоящее из двух слоев (рис. 4). Пусть прочность слоя 1 (так называемого подслоя) толщиной h_1 равна σ_1, а прочность слоя 2 (слой чистого металла, расположенного на подслое) толщиной h_2 равна σ_2. Тогда при разрушении покрытия оно будет нести нагрузку

$$F = \sigma_1 h_1 w + \sigma_2 h_2 w,$$

где w – ширина покрытия (образца). Эффективную прочность покрытия в данном случае находим делением полной приложенной силы F к сечению покрытия $w(h_1 + h_2)$:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_1 h_1 + \sigma_2 h_2}{h_1 + h_2}$$

Здесь σ_c – общая прочность покрытия, которую мы определяем с помощью уравнения (1) и зависимость которой от общей толщины покрытия приведена на рис. 1. Эту зависимость можно переписать в виде

$$\sigma_c (h_1 + h_2) = \sigma_1 h_1 + \sigma_2 h_2 \qquad (2)$$

Построив зависимость определенной с помощью соотношения (1) прочности покрытия, умноженной на его суммарную толщину $\sigma_c(h_1 + h_2)$, от толщины покрытия металлического слоя h_2, можно получить из наклона прямых прочность блочного металла, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, – произведение прочности подслоя σ_1 на его толщину h_1. Естественно, что при этом следует ограничиться значениями $h_2 > 10$ нм, поскольку при меньшей толщине единого металлического покрытия на поверхности полимера не образуется [5, 28]. Если предположение о двуслойной структуре покрытия верно, такая зависимость должна спрямляться в координатах уравнения (2).

Результат обработки экспериментальных данных, проанализированных ранее с помощью двуслойной модели в работах [8–10], представлен на рис. 5. Первое, что следует отметить, – удовлетворительное спрямление экспериментальных данных в координатах уравнения (2). Этот факт свидетельствует о том, что предположения, сделанные о двуслойной структуре покрытия, имеют реальное экспериментальное подтверждение. Оценка прочности чистых металлов из угла наклона зависимостей *1* и *2* на рис. 5 дает значение 243 МПа для платины и 168 МПа для золота. Приведенные величины количественно соответствуют известным значениям прочности для блочных металлов (240–350 МПа – для платины и 176–250 МПа для золота) [11]. При анализе значений, отсекаемых зависимостями *1* и *2* на оси ординат, была определена величина $\sigma_1 h_1$. Приняв толщину модифицированного плазмой слоя (подслоя) равной 80 нм, получаем значение его прочности $\sigma_1 \sim 77$ и ~66 МПа для ионно-плазменного напыления золотого и платинового покрытия соответственно. Как видно, прочность подслоя практически одинакова в обоих случаях, что естественно, поскольку режим ионно-плазменной обработки полимера был практически одинаков в обоих случаях (изменялась только природа металла).

В работе [21] с помощью уравнения (1) была оценена прочность модифицированного плазмой слоя в экспериментах по обработке плазмой ПЭТФ без напыления металла. В таком случае реализуется двуслойная система твердое покрытие на податливом основании, поэтому применение формулы (1) для оценки прочности покрытия вполне корректно. Значение прочности подслоя в данном случае составляло ~33.3 МПа. В обоих случаях прочность модифицированного плазмой слоя ПЭТФ толщиной 80 нм составляет несколько десятков мегапаскалей. Полученные оценки хорошо согласуются между собой, что подтверждает разумность допущений, сделанных при выводе формулы (2), и, в первую очередь, допущения о трехслойной структуре систем, образующихся при ионно-плазменном напылении благородных металлов на ПЭТФ.

Двукратное различие в определенных значениях прочности может быть связано с двумя причинами. Во-первых, при совместном воздействии плазмы и атомов (кластеров) благородных металлов на полимер образуется подслой, содержащий некоторое количество металла в своей структуре. Естественно, что при обработке полимера чистой плазмой такая структура не реализуется. Возможно, что именно внедрение атомов (кластеров) металла на первых этапах его напыления в этот модифицированный плазмой слой приводит к его упрочнению. Во-вторых, необходимо иметь в виду, что оценка толщины модифицированного

плазмой слоя (подслоя) недостаточно точная. Более того, указанный слой, видимо, не имеет острой границы, в связи с чем его схематическое изображение на рис. 4 является идеализированным. Возможно, что эти обстоятельства приводят к различию значений прочности модифицированного плазмой слоя, полученных с помощью уравнений (1) и (2).

Таким образом, в настоящей работе предложен новый метод оценки прочности покрытий, нанесенных на полимерные подложки, позволяющий анализировать деформационно-прочностные свойства трехслойных систем, которые возникают при нанесении нанометровых слоев благородных металлов на полимерные пленки методом ионно-плазменного напыления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stutzmann N., Tervoort T.A., Bastiaansen K., Smith P.* // Nature. 2000. V. 407. P. 613.
2. *Bauer G., Pittner. F., Schalkhammer T.* // Mikrochim. Acta. 1999. V. 131. P. 107.
3. *Svorcik V., Zehentner J., Rybka V., Slepcka P., Hnatwvicz V.A.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 75. № 4. P. 541.
4. *Efimenko K.J., Rybka V., Svorcik V., Hnatwvicz V.A.* // Appl. Phys. A. 1999. V. 68. P. 479.
5. *Svorcik V., Slepitska P., Svorcikova J., Spirkova M., Zehentner J., Hnatowicz V.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 4. P. 1698.
6. *Волынский А.Л., Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Большакова А.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 4. С. 369.
7. *Волынский А.Л., Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2009. Т. 427. № 4. С. 499.
8. *Волынский А.Л., Моисеева С.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 1. С. 64.
9. *Волынский А.Л., Панчук Д.А., Моисеева С.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1–2. С. 95.
10. *Волынский А.Л., Панчук Д.А., Моисеева С.В., Кечекьян А.С., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 5. С. 847.
11. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by D. Charles., M.S. Hodgman. 1955. P. 1982.
12. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 3. P. 547.
13. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. № 10. P. 1267.
14. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
15. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 10.
16. *Zaporotchenko V., Strunskus T., Behnke K., Von Bechtolsheim C., Kiene V., Fapuel F.* // J. Adhesion Sci. Technol. 2000. V. 14. № 3. P. 467.
17. *Faupe F., Willecke R., Thran A.* // Mater. Sci. Eng. R. 1998. V. 22. № 1. P. 1.
18. *Zaporojtchenko V., Behnke K., Thran A., Strunskus T., Faupel F.* // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144-145. P. 355.
19. *Sharp J.S., Teichroeb J.H., Forrest J.F.* // Eur. Phys. J. E. 2004. V. 15. № 4. P. 473.
20. *Zaporojtchenko V., Zekonyte J., Biswas A., Fapuel F.* // Surf. Sci. 2003. V. 532-535. № 7. P. 300.
21. *Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Багров Д.В., Кечекьян А.С., Большакова А.В., Абрамчук С.С., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1400.
22. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Физматлит, 2005.
23. *Рыбкин В.В.* // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6. № 3. С. 58.
24. *Драчев А.И., Гильман А.Б., Пак В.М., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 2. С. 143.
25. *Klemberg-Sapieha E., Poitras J.D., Martinu L., Yamasaki N.L.S., Lantman C.W.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. V. 15. № 3. P. 985.
26. *Bergeron A., Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 3227.
27. *da Silva Sobrinho A.S., Schuhler N., Klemberg-Sapieha J.E., Wertheimer M.R., Andrews M., Gujrathi S.C.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. № 4. P. 2021.
28. *Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А., Большакова А.В., Абрамчук С.С., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 5-6. С. 64.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 378–385

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ И ПРОВОДИМОСТЬ ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2011 г. В. Н. Гудь, Б. С. Колупаев

Ровенский государственный гуманитарный университет

33001 Ровно, ул. С. Бандеры, 12

Поступила в редакцию 04.03.2010 г.
Принята в печать 28.08.2010 г.

Рассмотрено влияние содержание влаги в аморфных полимерах (ПС, ПВХ, ПММА) на их электрофизические свойства. Приведены аналитические соотношения, описывающие влияние частоты внешнего поля и относительной влажности окружающей среды на электропроводность исследованных полимеров. Оценен влажностно-резистивный эффект при использовании их в качестве активных элементов сенсоров влажности.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений использования полимеров в промышленности является их применение в качестве электроизоляционных покрытий. В последние годы перспективной задачей стала разработка качественных и недорогих сенсоров на основе полимеров. В свою очередь это требует исследования комплекса функциональных свойств материала при воздействии на него внешних факторов, в том числе влажности окружающей среды, поскольку проникновение влаги в полимеры приводит к изменению их диэлектрических и механических свойств [1]. Однако, несмотря на большое число работ [2–5], вопрос влияния влаги на электрофизические свойства полимерных композитов остается предметом дальнейших исследований.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния сорбированной воды на диэлектрическую дисперсию и проводимость аморфных полимеров.

В качестве сорбентов исследовали наиболее распостраненные в промышленности линейные аморфные полимеры [6] различающиеся по полярности, диэлектрической проницаемости, ММ, размерам и подвижности боковых групп [7]. Это порошкообразный ПВХ суспензионной полимеризации марки С-6359 М производства закрытого акционерного общества "Каустик", листовой ПММА марки PLEXIGLAS GS Clear 0F00 производства "Evonik Röhm GmbH" и гранулированный ПС марки STYRON 678E производства "Dow Chemical Company".

E-mail: vovkchik@ukr.net (Гудь Владимир Николаевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили в виде пленок толщиной 90–130 мкм и диаметром 25 мм методом прессования в режиме $T - p$ при $T > T_c$ и $p = 10^7$ Па с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин.

Сорбцию водяных паров полимерными пленками осуществляли в эксикаторе при $T = 303 \pm 1$ K над растворами H_2SO_4. Вначале ячейку выдерживали в эксикаторе над серной кислотой в течение суток, а затем дискретно изменяли активность паров воды. После изменения влажности в камере перед каждым измерением осуществляли выдержку образцов в течение 1 суток. Относительное давление паров контролировали с помощью датчика HIH-3610 фирмы "Honeywell" (погрешность измерения в диапазоне относительной влажности 0–100% составляет ±2%, время отклика 60 с).

Электрофизические свойства образцов определяли с помощью моста Р 5083 в диапазоне частот 10^2–10^5 Гц, который был связан с измерительной ячейкой прижимными электродами [8]. Использование трехэлектродной схемы измерения позволило исключить вклад поверхностной составляющей проводимости образцов.

Описание диэлектрических свойств полимеров осуществляли согласно модели Максвелла. Величины действительных частей эффективных комплексных диэлектрической проницаемости ε'_{eff} и электропроводности $\varepsilon'_{eff}(f)$ образцов определяли из соотношений

$$\varepsilon'_{eff}(f) = \frac{C(f)l}{\varepsilon_0 S}$$

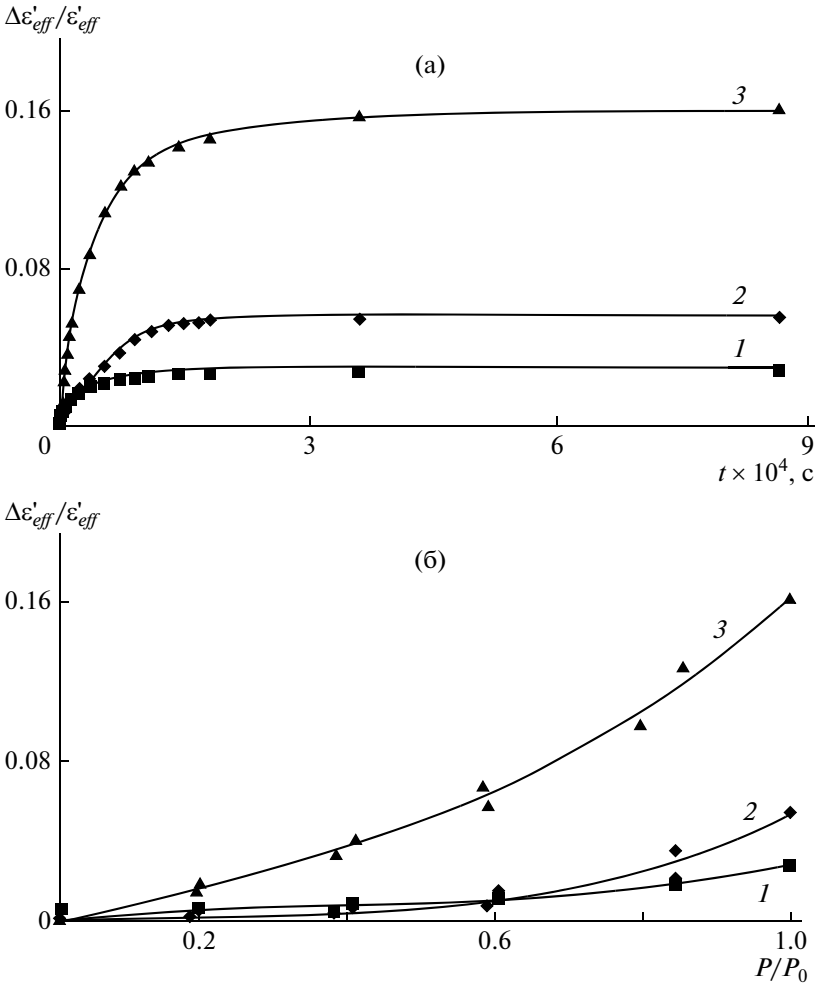


Рис. 1. Диэлектрические кривые кинетики сорбции паров воды полимерами (а) и зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости полимеров от влажности окружающей среды (б) при $f = 10^5$ Гц. *1* – ПС, *2* – ПВХ, *3* – ПММА.

$$\sigma'_{eff}(f) = \frac{l}{R(f)S}$$

Здесь $C(f)$ и $R(f)$ – емкость и сопротивление образца на переменном токе при частоте f внешнего электрического поля, l и S – толщина и площадь поперечного сечения образца, $\varepsilon_0 = 8.854 \times \times 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная.

ИК-спектры модельных систем исследовали в интервале волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$ с помощью спектрофотометра "Specord IR-75" с выходом на персональный компьютер.

Разностные спектры полимеров, содержащих воду по отношению к исходному образцу, получали по формуле

$$T_{diff}(\nu) = \frac{T(\nu)}{T_0(\nu)},$$

где $T_0(\nu)$ и $T(\nu)$ – пропускание исходного и содержащего воду образцов, ν – волновое число.

Изменение поглощения вследствие рассеивания учитывали путем нормирования интегрального пропускания в области отсутствия полос поглощения компонентов полимеров, содержащих воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интегральные диэлектрические кривые кинетики сорбции паров воды полимерами, представленные на рис. 1а, позволяют оценить время достижения равновесного состояния, которое составило 10^4, 2×10^4 и 4×10^4 для ПС, ПВХ и ПММА соответственно.

Результаты исследований зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости полимеров от влажности окружающей среды приведены на рис. 1б. Установлено, что в области значений относительной влажности $P/P_0 \approx 0.4$–0.6 для исследованных полимеров наблюдается изменение

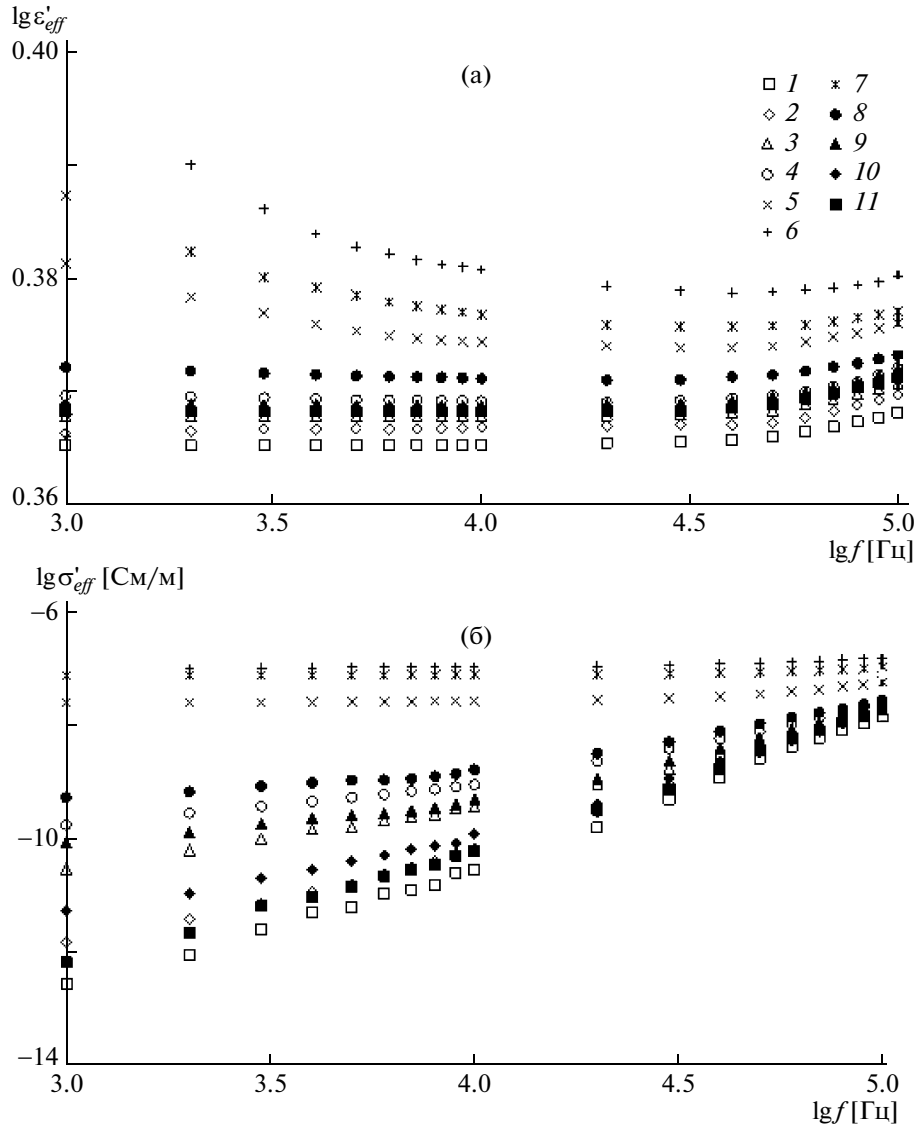


Рис. 2. Частотные зависимости величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) ПС при относительной влажности в равновесном состоянии 0 (*1*, *11*), 18 (*2*), 38 (*3*), 58 (*4*), 84 (*5*, *7*), 100 (*6*), 60 (*8*), 40 (*9*) и 19% (*10*). *1–6* – во время сорбции, *7–11* – во время десорбции.

хода изотерм сорбции, обусловленное увеличением сорбционной емкости образцов. Зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости полимеров от влажности имеют вогнутый вид, характерный для изотерм сорбции типа III, согласно классификации Роджерса [9].

Зависимость величины действительной части эффективной комплексной диэлектрической проницаемости σ'_{eff} ПС от частоты f внешнего переменного электрического поля для всего интервала значений относительной влажности показана в логарифмическом масштабе на рис. 2а.

При этом, согласно работе [10], рассмотрим дисперсию диэлектрической проницаемости влажного полимера в виде суперпозиции двух вкладов, относящихся соответственно к реактивной составляющей проводимости σ''_{eff} и собственно дисперсии ε'_d идеального диэлектрика:

$$\varepsilon'_{eff}(f) = \frac{\sigma''_{eff}}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon'_d, \qquad (1)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\omega = 2\pi f$ – частота переменного электрического поля.

В общем случае дисперсию ε'_d представим следующим образом [10]:

$$\varepsilon'_d = \varepsilon'(f, \tau, \ldots, \tau_i) + \varepsilon_\infty \qquad (2)$$

Здесь $\tau, \ldots, \tau_i$ – времена диэлектрической релаксации, ε_∞ – диэлектрическая проницаемость.

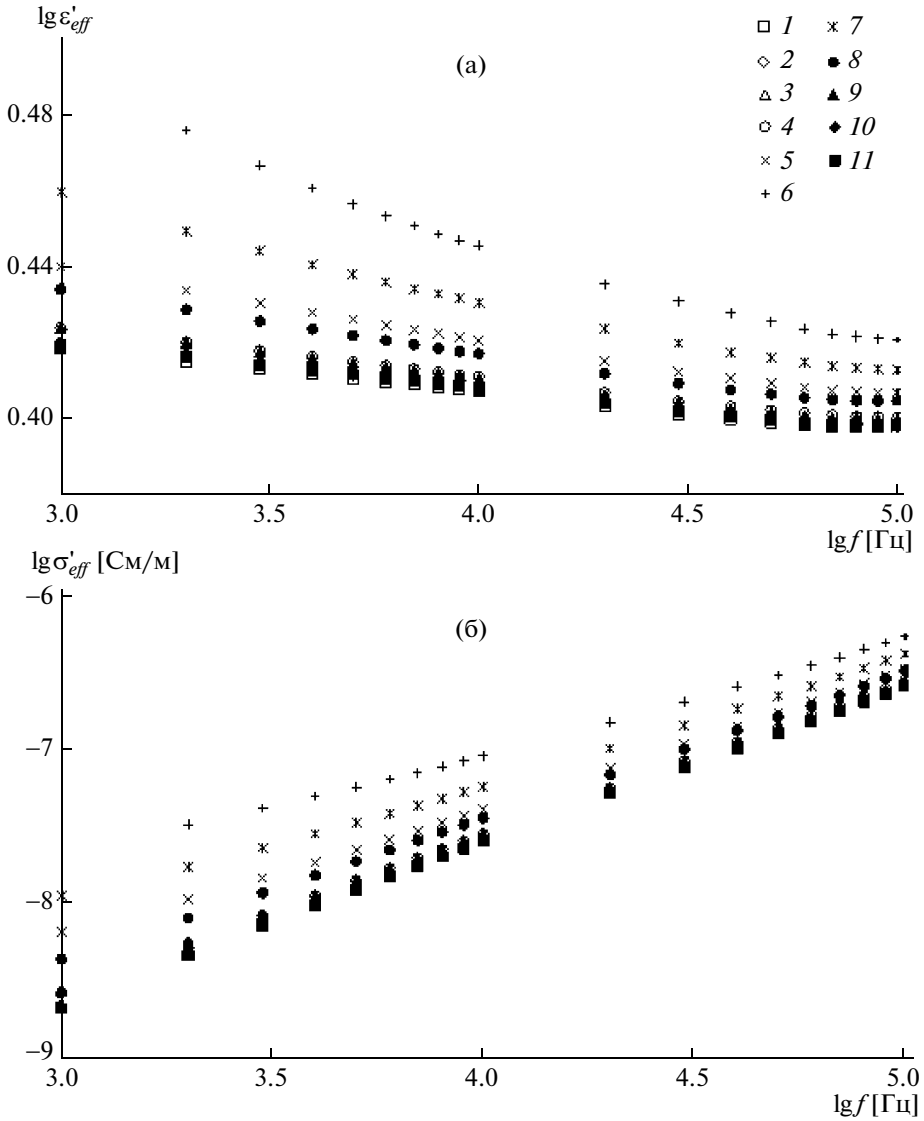


Рис. 3. Частотные зависимости величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) ПВХ при относительной влажности в равновесном состоянии 0 (*1*, *11*), 18 (*2*), 38 (*3*), 58 (*4*), 84 (*5*, *7*), 100 (*6*), 60 (*8*), 40 (*9*) и 19% (*10*). *1–6* – во время сорбции, *7–11* – во время десорбции.

Тогда соотношение (1) с использованием формулы (2) примет вид

$$\varepsilon'_{eff}(f) = \frac{\sigma''_{eff}}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon'\left(f, \tau, \ldots, \tau_i\right) + \varepsilon_\infty \qquad (3)$$

В случае слабо полярных полимеров зависимость $\varepsilon'_{eff}(f)$ выражается как

$$\varepsilon'_{eff}(f) = \frac{\sigma''_{eff}}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon_\infty. \qquad (4)$$

Из представленных результатов следует, что для ПС при влажности менее 60% наблюдается тенденция к увеличению диэлектрической проницаемости. В первую очередь это обусловлено вкладом сорбированных полимером молекул воды. В то же время при более высокой влажности возрастание дисперсии диэлектрической проницаемости связано, очевидно, с повышением подвижности групп ОН сорбированной воды. Об этом свидетельствуют измерения электропроводности полимера, результаты которых представлены на рис. 2б.

Исследования диэлектрической дисперсии для более полярных ПВХ и ПММА (рис. 3а и 4а) показали, что характер влияния сорбированной воды на зависимости $\varepsilon'_{eff}(f)$ аналогичен наблюдаемому для слабо полярного ПС. При этом увеличение полярности боковых групп полимера приводит к уменьшению подвижности сорбированных групп ОН воды. В пользу данного вывода свидетельствуют меньшие значения электропро-

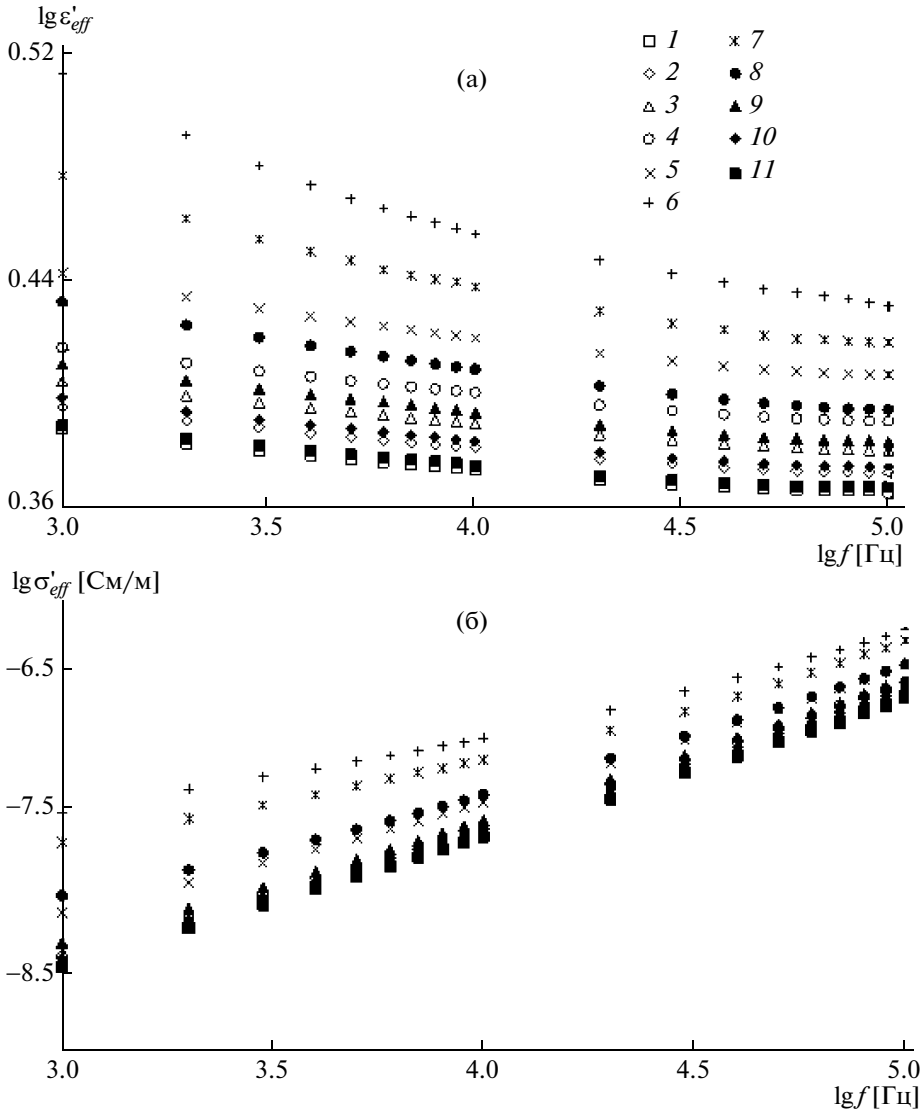


Рис. 4. Частотные зависимости величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) ПММА при относительной влажности в равновесном состоянии 0 (*1*), 19 (*2*), 38 (*3*), 59 (*4*), 79 (*5*), 100 (*6*), 85 (*7*), 58 (*8*), 40 (*9*), 19 (*10*) и 0% (*11*). *1–6* – во время сорбции, *7–11* – во время десорбции.

водности в области низких частот (рис. 3б и 4б) и более высокие значения диэлектрической проницаемости в области высоких частот для ПВХ и ПММА по сравнению с ПС.

Кроме того, высказанные предположения подтверждаются результатами ИК-спектроскопических исследований в области валентных колебаний групп ОН полимеров, сорбировавших пары воды (рис. 5).

Интервальная сорбция водяных паров ПММА в диапазоне относительной влажности 0–40% сопровождается появлением трех полос поглощения 3660, 3570 и 3470 $см^{-1}$ в дифференциальных ИК-спектрах образцов, максимумы которых близки к резонансным частотам валентных колебаний групп ОН молекул воды, находящейся в разных агрегатных состояниях [11]. Это свидетельствует о наличии как слабого, характерного для водяного пара, так и более сильного, присутствующего в жидкой воде, взаимодействия молекул воды. Таким образом, можно предположить, что поглощение молекул воды ПММА сопровождается образованием кластеров в свободном объеме полимера.

В то же время при сорбции водяных паров ПС в дифференциальных ИК-спектрах образцов проявляются полосы при 3740 и 3835 $см^{-1}$, интенсивность которых увеличивается по мере прохождения цикла сорбция–десорбция. Практическое отсутствие поглощения в области 3400–3500 $см^{-1}$ указывает на то, что кластеры не образуются.

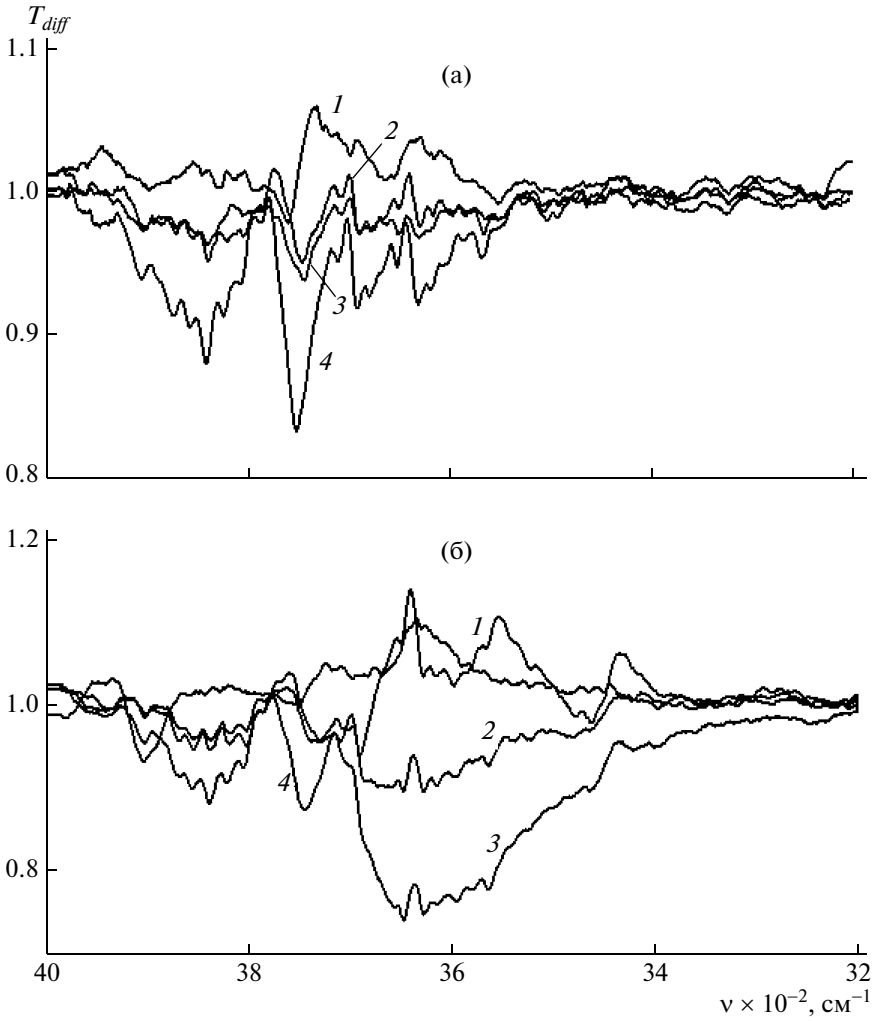


Рис. 5. Дифференциальные ИК-спектры ПС (а) и ПММА (б) сорбировавших пары воды при относительной влажности в равновесном состоянии 19 (*1*), 59 (*2*), 100 (*3*) и 0% (*4*). *1*–*3* – во время сорбции, *4* – после цикла сорбция–десорбция.

Для оценки влажностно-резистивного эффекта зависимости величины действительной части комплексной удельной электропроводности полимеров в координатах $\lg\sigma'_{eff}(\lg f)$ аналитически можно представить соотношением

$$\lg\sigma'_{eff}(P/P_0, f) = \lg\sigma'_{eff0}(P/P_0) + k(P/P_0)\lg f,$$

т.е.

$$\sigma'_{eff}(P/P_0, f) = \sigma'_{eff0}(P/P_0) f^{k(P/P_0)}, \qquad (5)$$

где P/P_0 – относительная влажность водяных паров, σ'_{eff_0} – удельная электропроводимость образца на "нулевой" частоте, k – параметр, определяющий величину дисперсии электропроводности.

Это позволяет путем экстраполяции $\lg\sigma'_{eff}$ на "нулевую" частоту с помощью уравнения (5) получить значения удельной электропроводности полимеров при постоянном токе. Оказалось, что при нулевой относительной влажности значения $\lg\sigma'_{eff}$ для ПС, ПВХ и ПММА равны соответственно -19.707, -11.697 и -11.103, что удовлетворительно согласуется с результатами других авторов [12]. Вид зависимости $\lg\sigma'_{eff0}(P/P_0)$ (рис. 6а) подтверждает высказанное ранее предположение о слабом взаимодействии в системе ПС–сорбированная вода, поскольку имеет место линейный рост величины $\lg\sigma_0$ с увеличением P/P_0. В то же время в системах ПВХ–сорбированная вода и ПММА–сорбированная вода происходит изменение характера данной зависимости в области относительной влажности паров воды в диапазоне $P/P_0 \approx 0.4-0.6$.

Результаты экспериментальных исследований позволяют осуществить аппроксимацию зависимостей $\lg\sigma'_{eff0}(P/P_0)$, используя полиномы вида

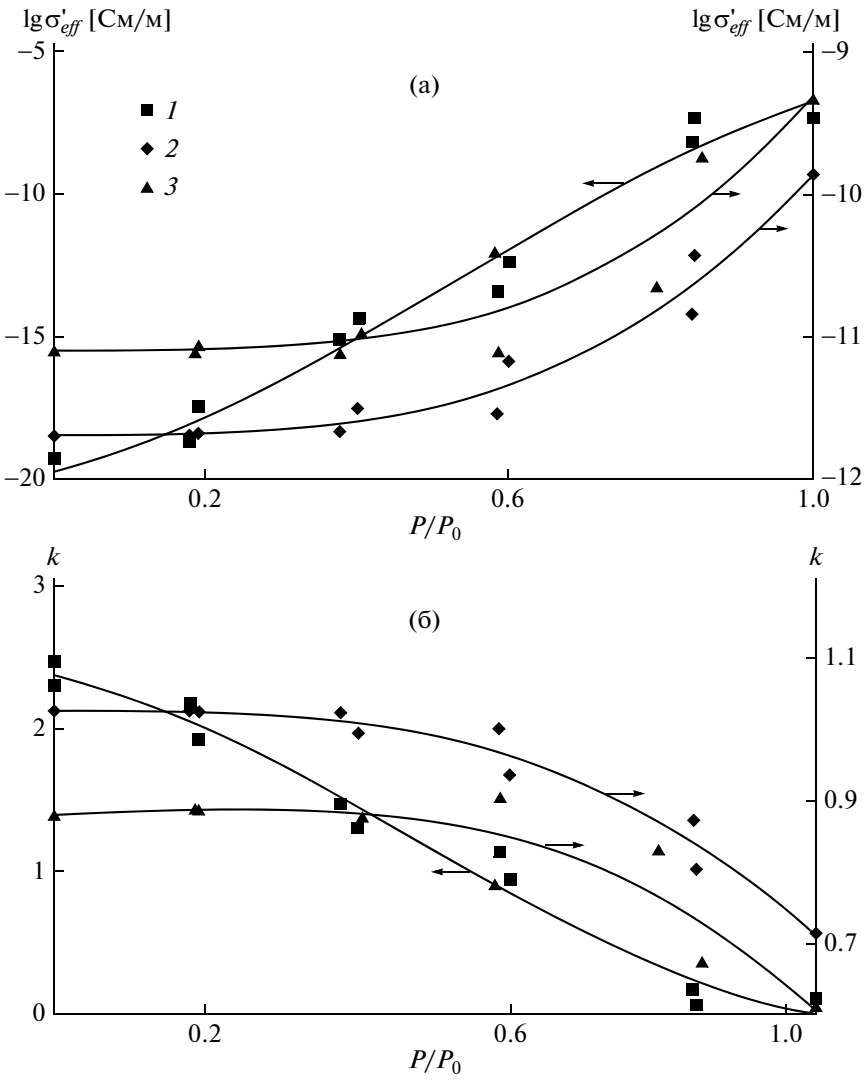


Рис. 6. Зависимости величин удельной электропроводности на постоянном токе (а) и показателя степени k уравнения (5) (б) ПС (*1*), ПВХ (*2*) и ПММА (*3*) от относительной влажности паров воды в равновесном состоянии.

$$\lg\sigma'_{eff0}(P/P_0) = \sum_{i=0}^{3} a_i (P/P_0)^i \qquad (6)$$

Величину дисперсии электропроводности оценивали с помощью параметра k уравнения (5), зависимость которого от влажности представлена на рис. 6б. Как видно, характер изменения $k(P/P_0)$ обратен виду $\lg\sigma_0(P/P_0)$. Аппроксимацию зависимостей $k(P/P_0)$ проводили с помощью полиномов

$$k(P/P_0) = \sum_{i=0}^{3} b_i (P/P_0)^i \qquad (7)$$

Значения параметров аппроксимации a_i уравнения (6) и b_i уравнения (7) для исследованных полимеров представлены в таблице.

Значения параметров аппроксимации a_i в уравнении (6) и b_i в уравнении (7)

Полимер	a_3	b_3	a_2	b_2	a_1	b_1	a_0	b_0
ПС	−11.770	2.539	18.650	−3.663	6.051	−1.256	−19.707	2.376
ПВХ	2.263	−0.324	−0.527	−0.003	0.106	0.013	−11.697	1.025
ПММА	2.604	−0.424	−0.985	0.124	0.178	0.024	−11.103	0.880

Таким образом, показано, что диэлектрические свойства аморфных полимеров можно регулировать путем изменения влагосодержания в материале.

Предложены аналитические соотношения в виде полиномов, которые могут быть использованы при прогнозировании электрофизических свойств исследованных материалов, а также активных элементов сенсоров влажности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984.
2. *Малышкина И.А., Бурмистров С.Е., Гаврилова Н.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 8. С. 1563.
3. *Хныков А.Ю., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 1968.
4. *Тутов Е.А., Бормонотов Е.Н., Павленко М.Н., Нетесова Г.А., Тутов Е.Е.* // Журн. техн. физики. 2005. Т. 75. № 8. С. 85.
5. *Маркин Г.В., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е., Григорьев Т.А.* // Матер. XI Междунар. конф. “Диэлектрики – 2008”. Санкт-Петербург, 2008. Т. 2. С. 371.
6. *Клепко В.В., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Лебедев Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 139.
7. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
8. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990.
9. *Роджерс К.* Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
10. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1977.
11. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). М.: Наука, 1972. С. 176.
12. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 572.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 386–393

УДК 541.64:535.6

PREPARATION AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF TWO ACRYLATE POLYMERS BEARING DIFFERENT LONG CONJUGATED PENDANTS[1]

© 2011 г. Weiju Zhu[a], Hongyao Xu[a, b], Zhenyu Wu[a], Cun Li[a], Min Fang[a]

[a] *School of Chemistry and Chemical Engineering and the Key Laboratory of Environment-Friendly Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230039, China*

[b] *College of Material Science and Engineering and State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymeric Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China*

e-mail: hongyaoxu@163.com

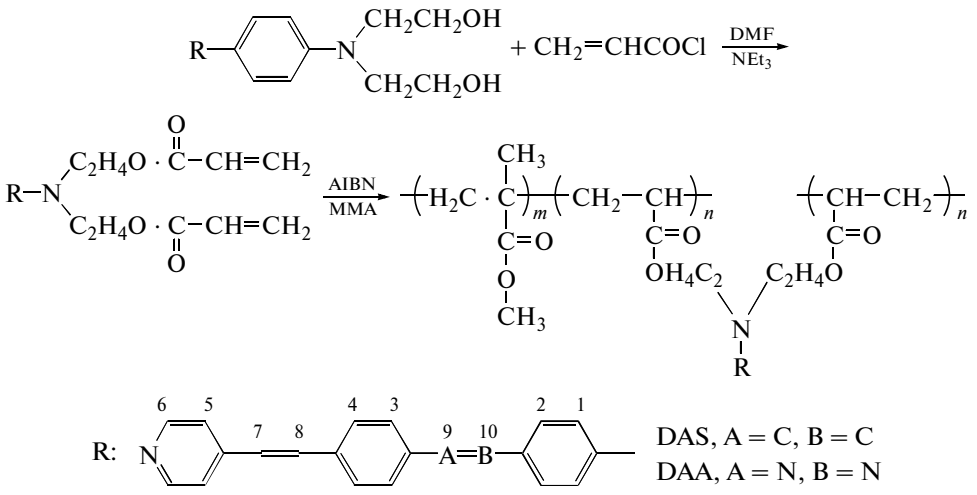
Received May 19, 2010
Revised Manuscript Received September 16, 2010

Abstract—Two new acrylate monomers containing different long π-election conjugation bridge structure, 4'-[(N, N-diethylacrylate) amino], 4-(pyridine-4-vinyl) stilbene (DAS) and 4'-[(N, N-diethylacrylate) amino], 4-(pyridine-4-vinyl) azobenzene (DAA), were synthesized and their copolymers with methyl methacrylate (MMA) were prepared by free radical polymerization method. Their structures and properties of these copolymers were characterized and evaluated by FTIR, ^{1}H-NMR, UV spectra, GPC and *Z*-scan technique with 8 ns pulses at 532 nm wavelength. The relationship between their structures and properties was investigated. The results show that the structure of these resultant copolymers can be effectively tuned by simply varying the feed ratio and these copolymers exhibit good solubility and large third-order nonlinear optical properties. The large third-order nonlinear optical properties are mainly attributed to the substituted NLO-chromophore with long D-π-A conjugated structure. Simultaneously, it is found that poly (DAA-*co*-MMA) with N=N double bond as conjugation bridge has larger third-order nonlinear optical susceptibility than poly (DAS-*co*-MMA) with C=C double bond as conjugation bridge owing to more effective π electron conjugation effect.

INTRODUCTION

With the fast development of modern laser technology, organic conjugated polymer materials have been intensively studied and applied in the field of nonlinear optics (NLO) in recent years because of their prominent performance such as large nonlinear optical properties, high damage threshold, easy of processing and structural modification, their applicability over a wide wavelength range and fast response time, etc. [1–6]. However, the relationship between molecular structure and nonlinear optical properties, so far, has not completely understood. Therefore, it is very important to design and synthesize new functional polymers for further exploring the relationship between molecular structure and nonlinear optical properties. The polymers bearing long conjugated chromophoric pendant often show good nonlinear optical properties, but exhibit poor solubility and film forming ability. Poly (methyl methacrylate) (PMMA), a commercially available polymer, has high light transmittance, good film forming properties and easy processing, make PMMA a valuable substitute for glass in optical device applications [7–9]. In this paper, we incorporated two NLO chromophore molecules (namely DAA and DAS) into the chain of macromolecule by copolymerization method to prepare two series new poly (DAA-*co*-MMA) and poly (DAS-*co*-MMA) (Scheme 1) with nonlinear optical properties. The relationship between their molecular structures and their poperties was investigated.

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.



Scheme 1. Synthetic scheme of the functional copolymers

EXPERIMENTAL

FTIR spectra were recorded as KBr pellets on a Nicolet 170SX spectrometer. ^{1}H NMR spectra were obtained on an AVANCE/DMX-300 MHz Bruker NMR spectrometer. UV-vis spectra were recorded on a Shimadzu UV-265 spectrometer using a 1-cm square quartz cell. Molecular weights of the polymers were estimated on KNAVER Vapour Pressure Osmometer. The nonlinear optical properties of the polymers were measured in DMF solutions. Testing was performed using a frequency-doubled, Q-switched, mode-locked continuum ns/ps Nd: YAG laser, which provides linearly polarized 8 ns optical pulses at 532 nm wavelength with a repetition of 1 Hz. The experimental arrangement is similar to that in the literature [12, 13]. The input energy was 100 μJ. The sample solution was placed in a 2 mm quartz cell and moved along the axis of the incident beam (z direction).

4'-(N,N-dihydroxyethylamino), 4-(pyridine-4-vinyl) stilbene and 4'-(N,N-dihydroxyethylamino), 4-(pyridine-4-vinyl) azobenzene were synthesized according to the method reported [10]. Methylmethacrylate (MMA) was purchased from Fluka and distilled from calcium hydride under reduced pressure before use. N,N-dimethylformamide (DMF) was purified by distillation over CaH_2 prior to utilization. AIBN was purchased from Shanghai Chemical Reagent Company and purified before use. Technical-grade methanol was used to precipitate the polymer products.

Synthesis of Acrylic Ester (DAS)

A mixture of 4'-(N,N-dihydroxyethylamino)-4-(pyridine-4-vinyl) stilbene (0.38 g, 1 mmol), triethylamine (2 ml) and anhydrous DMF (50 ml) was placed in a flask and cooled in ice bath for 30 minutes. Then, the acryloyl chloride (0.16 ml, 2 mmol) in 10 ml DMF was added dropwise into above reaction mixture and stirred for 4 h at 0–10°C. After reaction for 24 h at room temperature, the solution was filtered and added dropwise into water to precipitate the product. The crude product was purified by column chromatography (Al_2O_3, ethyl acetate : petroleum ether = 1 : 1 as eluent) to give yellow-green powder in 35% yield. IR: ν 2928 (CH_2), 1722 (C=O), 1596, 1512(C=C phenyl) cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ_H 3.72 (t, 4H, J = 6.4 Hz , $C\underline{H}_2CH_2$), 4.36 (t, 4H, J = 6.2 Hz, $CH_2C\underline{H}_2$), 5.85 (t, 2H, J = 9.2 Hz, H^a), 6.15 (m, 2H, H^c), 6.44 (d, 2H, J = 16.8 Hz, H^b), 6.76 (d, 2H, J = 8.8, H^1), 7.0 (d, 1H, J = 16.3 Hz, H^7), 7.12 (s, 1H, H^9), 7.34 (s, 1H, H^{10}), 7.40 (d, 2H, J = 8.5 Hz, H^2), 7.44 (s, 1H, H^8), 7.49 (d, 4H, J = 7.3 Hz, H^{3,4}), 7.52 (d, 2H, J = 6.1 Hz, H^5), 8.56 (d, 2H, J = 6.1 Hz, H^6) ppm.

For DAS($C_{31}H_{30}N_2O_4$) anal. Calcd. (%): C, 75.30; H, 6.07; N, 4.86.

Found (%): C, 75.25; H, 4.90; N, 6.11.

Synthesis of Acrylic Ester (DAA)

The synthesis process of DAA is similar to that of compound DAS. The crude product was purified by column chromatography (Al_2O_3, ethyl acetate : petroleum ether = 1 : 1 as eluent) to give deep-red powder in 40% yield. IR: ν 2926 (CH_2), 1721 (C=O), 1600, 1513(C=C phenyl) cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ_H 3.80

Table 1. Copolymerization of DAS with MMA

Sample	Feed ratio		Measured ratio	Yield	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
	m(DAS) : *m*(MMA)	*n*(DAS) : *n*(MMA)					
P1	20 : 100	4.04 : 100	3.8 : 100	72.2	12.3	30.7	2.5
P2	50 : 100	10.1 : 100	9.1 : 100	71.0	9.32	21.2	2.27
P3	100 : 100	20.2 : 100	16.2 : 100	68.8	7.51	12.3	1.64
P4	200 : 100	40.4 : 100	28.2 : 100	67.8	7.15	13.5	1.89
P5	100 : 0	100 : 0	100 : 0	33.0	2.74	3.38	1.23

(t, 4H, J = 6.1 Hz, N(C$\underline{H}_2$CH$_2$–)), 4.40 (t, 4H, N(CH$_2$C$\underline{H}_2$)), 5.86 (t, 2H, J = 10.5 Hz, H^a), 6.15 (m, 2H, H^c), 6.41 (d, 2H, J = 17.45 Hz, H^b), 6.87 (d, 2H, J = 9.05, H^1), 7.11 (d, 1H, J = 16.2 Hz, H^7), 7.25 (d, 2H, J = 7.8 Hz, H^4), 7.43 (d, 1H, H^8), 7.65 (d, 2H, H^3), 7.84 (d, 2H, H^2), 7.88 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H^5), 8.59 (d, 2H, H^6) ppm.

For DAA($C_{29}H_{28}N_4O_4$) anal. Calcd. (%): C, 70.16; H, 5.65; N, 11.29.

Found (%): C, 70.25; H, 5.56; N, 11.11.

Synthesis of Copolymers

A typical procedure for the polymerization reaction was given below: monomer DAA (2.0 g, 5.3 mmol) and AIBN (5.5 mg) were added into a baked 20-ml Schlenk tube equipped with a side arm under N_2. Then, MMA (1.0 g, 10.0 mmol) solution in DMF (10 ml) was injected into the tube. After stirring at 70°C under nitrogen for 48 h, the reaction mixture was filtered. The filtrate was added dropwise into 100 ml of methanol under stirring to precipitate the polymer product. Then the product was redissolved in THF, and added dropwise through a cotton filter into methanol (300 ml). The dissolution-precipitation process was repeated three times, and the finally isolated precipitant was dried under vacuum to a constant weight.

Poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}): yellow-green solid. Yield: 68.8%. GPC: M_w 7.51×10^3, M_w/M_n: 1.64 (polystyrene calibration). IR: ν 2948, 2840 (CH_3, CH_2), 1724 (C=O), 1600, 1450(C=C phenyl) cm^{-1}. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ_H 0.84–1.82 (br., –$COOCH_3$, –CH_3), 3.27~3.89 (N(CH_2CH_2O)$_2$, 6.41~8.75 (Ar–H and –CH=CH–), 8.56 (Py–H) ppm.

Poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}): orange-red solid. Yield: 68.2%. GPC: M_w 8.69×10^3, M_w/M_n: 2.98 (polystyrene calibration). IR: ν 2975, 2845(CH_3, CH_2), 1731 (C=O), 1600, 1451(C=C phenyl) cm^{-1}. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ_H 0.85~1.83 (br., –C–CH_2–, –CH_3), 2.79~3.01 (br., –N(CH_2CH_2O)$_2$), 3.27~3.84 (br., –$COOCH_3$), 6.68~8.03 (br., Ar–H and –CH=CH–), 8.56 (br., Py-H) ppm.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the results of the polymerization. The homopolymerization of monomers was first attempted in DMF using AIBN as initiator at 70°C. However, only low molecular weight products were obtained and showed poor solubility. To improve the solubility of resultant polymer and obtain polymer with high molecular weight, the MMA is selected to copolymerize with DAS due to the good solubility and film-forming ability of PMMA. There are a small amount of insoluble materials in the reaction products which may be produced by the formation of cross-link during copolymerization of these monomers with methylmethacrylate. The cross-linked copolymer was removed by repeating the dissolution–deposition process. Therefore we think that the product obtained is a linear or branched copolymer in the text. From Table 1, it can be seen that the copolymers with high molecular weight were obtained and the average molecular weight and yeild of resulting copolymers increase with increasing MMA monomer content. Simultanously, it is found that the chromophoric content in resultant polymers (poly(DAS-*co*-MMA)) increases with increase of DAS monomer feed ratio, which make the contallable preparation of copolymers with different chromophore content can be accomplied by varying the monomer feed ratio. The similar results were observed in polymerization of poly (DAA-*co*-MMA).

All the purified polymerization products gave satisfactory spectroscopic data corresponding to their expected molecular structures. Figure 1 displays the FTIR spectra of DAS, PMMA and poly (DAS-*co*-MMA). As can be seen from Fig. 1, the spectra of copolymers are different from that of monomers and PMMA. The intensity of the absorption band at 2948 and 2990 cm^{-1} assigning to –CH_3 and –CH_2– streching vibration became stronger in copolymers, which proves that olefinic bond has transferred into

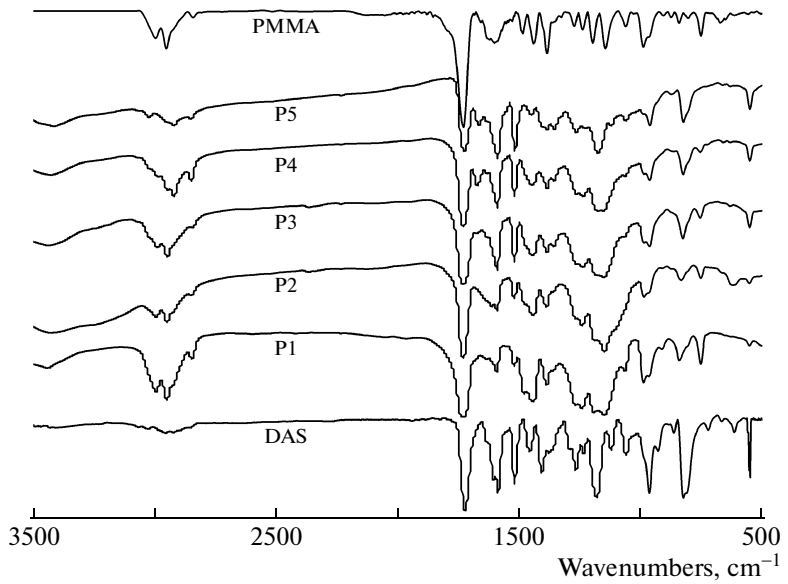


Fig. 1. IR spectra of DAS and copolymer and PMMA.

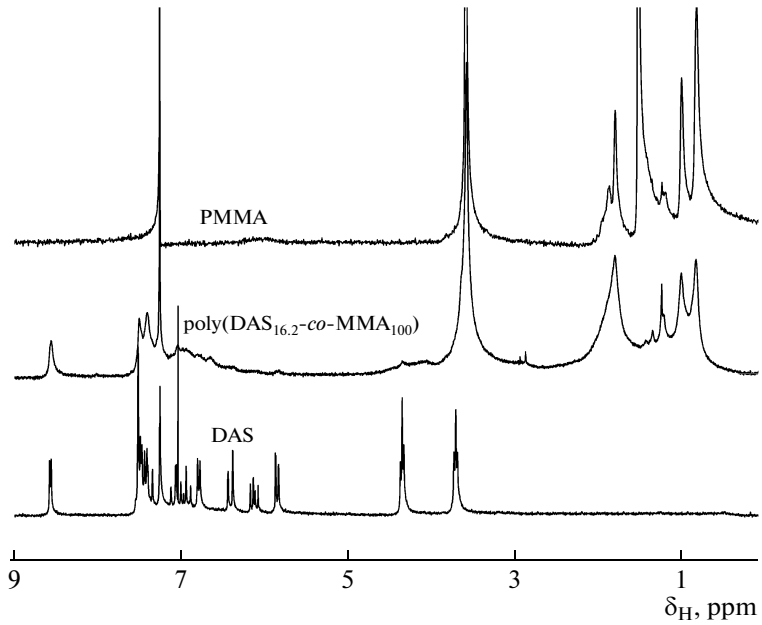


Fig. 2. ^{1}H NMR spectra of DAS and copolymer and PMMA.

carbon-carbon single bond after copolymerization of DAS and MMA. Similarly, the phenyl vibration band at 1590 and 1520 cm^{-1} from the DAS segment clearly appears in the poly (DAS-*co*-MMA) copolymer, and the intensity of the absorption band becomes stronger in copolymers with the DAS content increases. The appearance of the absorption band at 1590 and 1520 cm^{-1} assigning to phenyl streching vibration in the copolymers proves that the monomer DAS has copolymered with MMA, further supporting that copolymerization of DAS and MMA.

Figure 2 displays the ^{1}H NMR spectra of DAS, PMMA and poly (DAS$_{16.2}$-*co*-MMA$_{100}$). From Fig. 2 it can be seen that the characteristic proton absorbance band at δ 5.86, 6.12 and 6.41 ppm assigning to proton absorption of CH_2=CH– group of monomer DAS completely disappears, and a few new broad peaks appear at δ 0.84~1.82 which assigning to proton absorption of –CH_3 and –CH_2– group of MMA in the

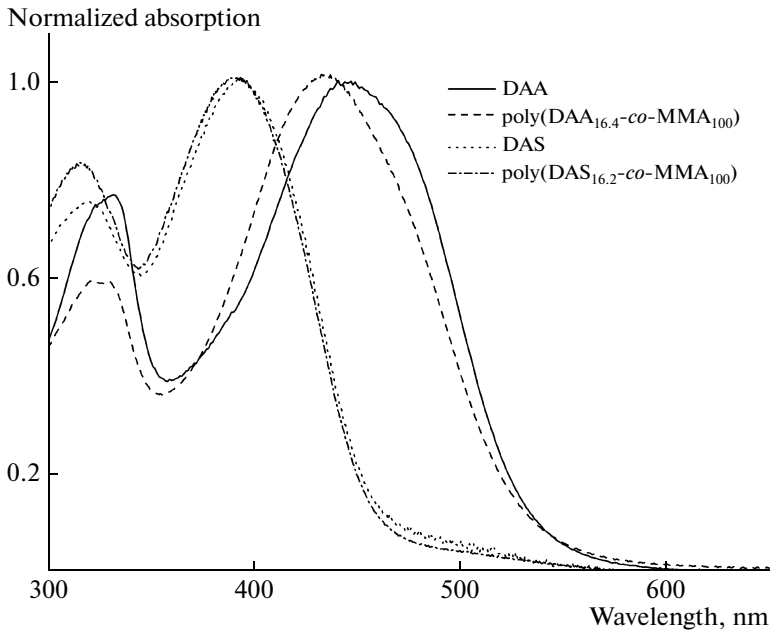


Fig. 3. UV-vis spectra of DMF solution of monomers and polymers (concentration: 0.01 mg/ml in DMF).

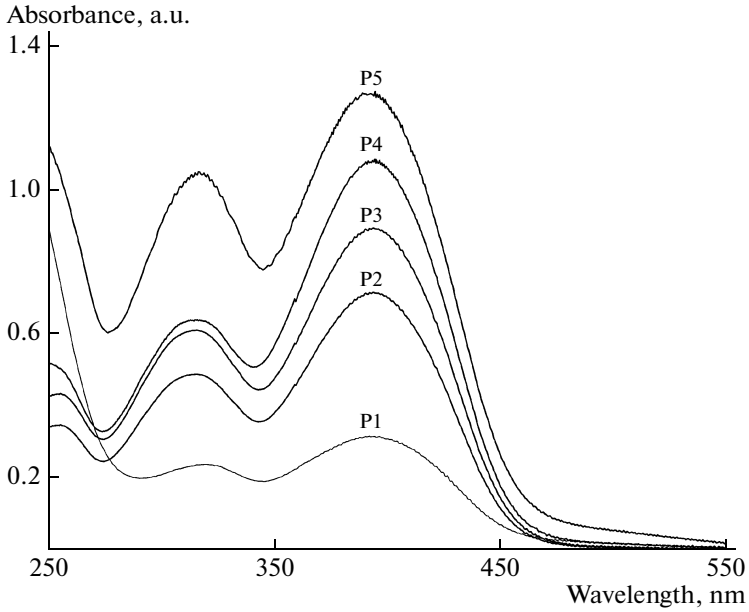


Fig. 4. UV-vis spectra of DMF solution of polymer (DAS-*co*-MMA) (concentration: 0.01 mg/ml in DMF).

^{1}H NMR spectra of the poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}), which proves that the copolymerization has occurred. The aromatic proton peaks of DAS are obviously widened and shifted to upfield after the copolymerization with MMA, further supporting the conclusion that MMA is indeed copolymerized with DAS. The ^{1}H NMR spectrum was also used to determine the chromophoric content in the copolymer [10]. From Table 1 we observe that the DAS component contents in the copolymer increase with the increase of DAS feed ratio during the copolymerization, indicating that the nonlinear chromophoric pendants content can be effectively controled by changing the feed ratio. Similar results are found in poly (DAA-*co*-MMA).

Figure 3 shows the UV spectra of monomers and their copolymers in DMF. DAS has two absorption peaks at 318, 393 nm, which correspond to the absorption bands of the amino auxochromic group and the

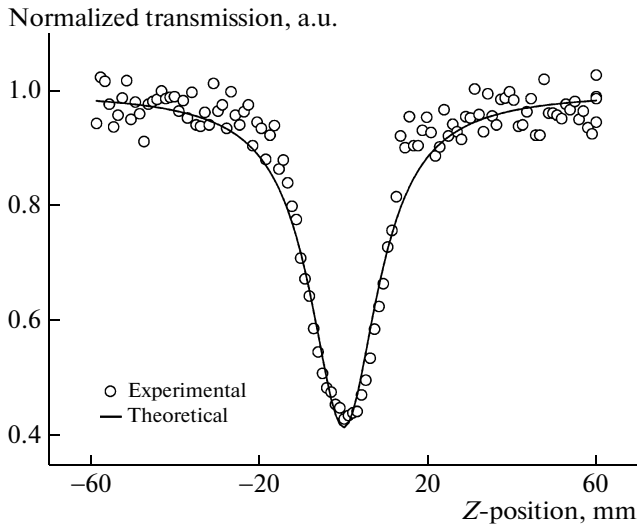


Fig. 5. Nonlinear absorption data of polymer ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}).

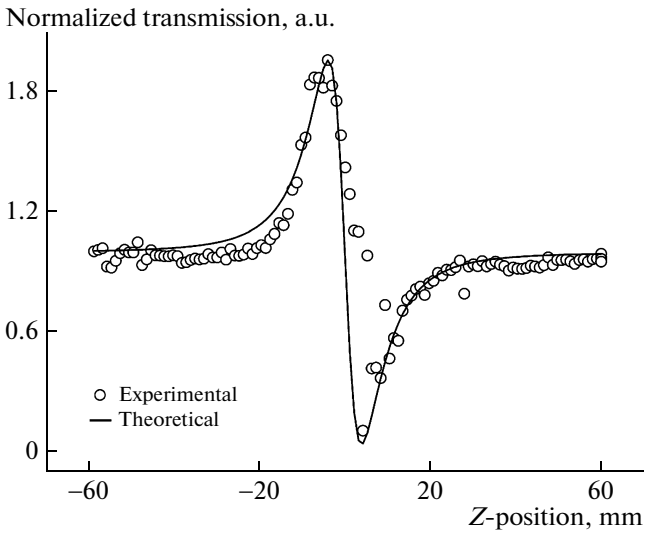


Fig. 6. Nonlinear refraction data of polymer ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}).

$\pi-\pi^*$ transition of the extended π electron conjugation structure of the NLO chromophore. Poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}) exhibits two strong absorption peaks at 316, 391 nm, which is only slight blue-shifts from 393 nm of DAS to 391 nm, which is due to forming a long molecular chain. Compared with poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}), poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}) exhibits the absorption peak at 435 nm, which significantly red-shifts when the conjugation bridge of the NLO-chromophoric segment varies from C=C to N=N double bond, hinting that poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}) with N=N double bond as conjugation bridge has larger π electron delocalization effect than poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}) with C=C double bond conjugation bridge. In addition, with the increase of DAS component, UV absorption of copolymer peak intensity increased (Fig. 4), further confirming that the DAS has been incorporated into resulting copolymers owing to almost no absorption of PMMA in region of visible optical wavelength.

The nonlinear optical properties of copolymer, poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}) and poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}), were evaluated by *Z*-scan measurement technique [11–15]. The nonlinear absorption performance was evaluated under an open aperture configuration. The effective third-order nonlinear absorption coefficient β value can be obtained based on equation (1) and (2) by fitting theoretical curves of transmittance against the *z*-position of observed *z*-scan data.

$$T(z, s = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad \text{for} \quad |q_0| < 1 \qquad (1)$$

$$q_0(z) = \beta I_0(t) L_{eff}/(1 + z^2/z_0^2), \qquad (2)$$

where β is the nonlinear absorption coefficient, $I_0(t)$ is the intensity of laser beam at focus ($z = 0$), $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ is the effective thickness with α_0 the linear absorption coefficient and L is the sample thickness, z_0 is the diffraction length of the beam, and z is the sample position. Thus, the nonlinear absorption coefficients of the polymers can be determined by fitting the experimental data using Eq. (1).

The nonlinear refractive property of copolymers were assessed by dividing the normalized *Z*-scan data obtained in the close aperture configuration with those obtained in the open aperture configuration (Figs. 5–8). The effective third-order nonlinear refractive index n_2 can be derived from the difference between normalized transmittance values at valley and peak positions (ΔT_{v-p}) by using Eq. (3).

$$n_2 = \frac{\lambda \alpha_0}{0.812\pi I_0 (1 - e^{-\alpha_0 L})(1 - S)^{0.25}} \Delta T_{v-p}, \qquad (3)$$

Table 2. The nonlinear optical properties of poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}) (a) and poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}) (b)

Polymer	Sol. Conc. (mg/ml)	α_2 (m/W)	n_2 (m^2/W)	Im$\chi^{(3)}$ (esu)	Re$\chi^{(3)}$ (esu)	$\chi^{(3)}$ (esu)
(a)	1.4	0.86×10^{-10}	18.53×10^{-18}	2.84×10^{-12}	45.5×10^{-12}	4.56×10^{-11}
(b)	1.4	0.54×10^{-10}	20.30×10^{-18}	1.76×10^{-12}	49.8×10^{-12}	4.97×10^{-11}

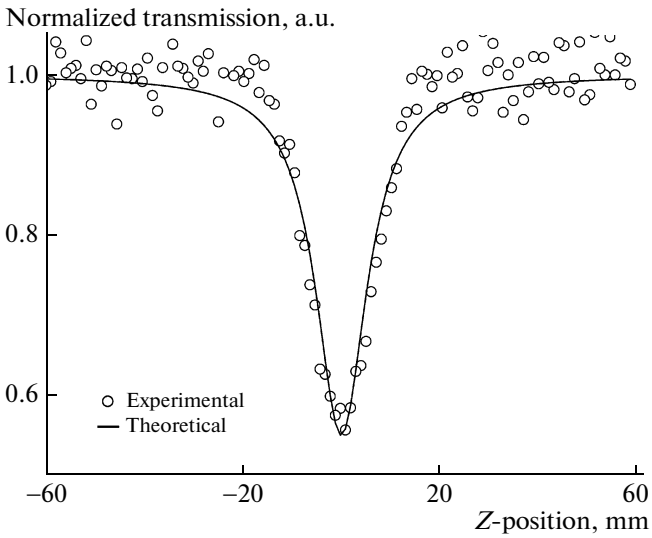


Fig. 7. Nonlinear absorption data of polymer ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}).

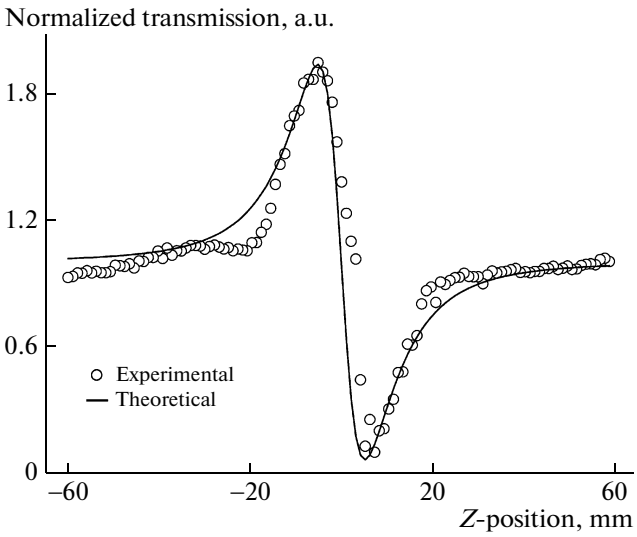


Fig. 8. Nonlinear refraction data of polymer ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}).

where S is the aperture size ($S = 0.18$). Thus, the nonlinear refractive coefficients of the copolymers can be determined with Eq. (3).

In accordance with the observed β and n_2 values, the third-order susceptibility $\chi^{(3)}$ value can be calculated with the following equation:

$$\left|\chi^{(3)}\right| = \sqrt{\left|\frac{cn_0^2}{80\pi}n_2\right|^2 + \left|\frac{9\times10^8\varepsilon_0 n_0^2 c^2}{4\pi\omega}\beta\right|^2}, \qquad (4)$$

where ε_0 is the permittivity of vacuum, c the speed of light, n_0 the refractive index of the medium and $\omega = 2\pi c/\lambda$. The results of Z-scan with and without an aperture show that copolymers had not only nonlinear refraction but also nonlinear absorption. The Z scan results of poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}) and poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}) are shown exemplarily in Figs. 5, 6 and Figs. 7, 8. The calculated nonlinear optical coefficients of the copolymers are 4.56×10^{-11} esu (C = 1.4 mg/ml) and 4.97×10^{-11} esu (C = 1.4 mg/ml) for poly ($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}) and poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}) (Table 2) base on the experimental data, respectively. Their third-order susceptibility is larger than those of polyurethanes poly[4'-(N,N-dihydroxyethylamino),4-(pyridine-4-vinyl)stilbene] ($5.7 \times \times 10^{-12}$ esu, C = 0.117 mg/ml) and poly[4'-(N,N-dihydroxyethylamino),4-(pyridine-4-vinyl)azobenzene] (6.7×10^{-12} esu, C = 0.083 mg/ml) [10]. Thus, the introduction of the NLO-chromophoric segment into PMMA has endowed the resultant copolymers with large third-order nonlinear optical properties, good solubility and film forming ability. Simultaneously, it is found that poly ($DAA_{16.4}$-*co*-MMA_{100}) has larger nonlinear optical suscetibility than poly($DAS_{16.2}$-*co*-MMA_{100}), which is attributed with the more effective π electron conjugation when copolymer with N=N double bond as conjugation bridge than that with C=C double bond as conjugation bridge. It is consistent with that of UV spectra.

CONCLUSION

Two series novel functional copolymers bearing different long conjugation bridge structural nonlinear optical chromophores were successfully prepared. The incorporation of NLO chromophore into PMMA endowed copolymers large nonlinear optical properties, good solubility and film forming properties. Simultaneously, it is found that the nonlinear optical performances are strongly affected by π electron conjugation bridge structure of the NLO chromophores. Poly (DAA-*co*-MMA) with conjugation bridge structure has larger third-order nonlinear optical susceptibility than poly (DAS-*co*-MMA) with C=C double bond conjugation bridge structure owing to larger π electron delocalization effect. This work provides the way for designing new soluble functional polymers with large nonlinear optical property and well film forming ability.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was financially supported by the National Natural Science Fund of China (Grant Nos. 90606011, 50472038 and 20974018), Ph.D. Program Foundation of Ministry of Education of China (No. 20070255012).

REFERENCES

1. L. W. Tutt and A. J. Kost, Nature **356**, 225 (1992).
2. P. Miles, J. Appl. Opt. **38**, 566 (1999).
3. Q. Zheng, G. S. He, A. Baev, and P. N. Prasad, J. Phys. Chem. B **110**, 14604 (2006).
4. X.-Y. Su, H.-Y. Xu, and Q.-Z. Guo, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **46**, 4529 (2008).
5. S.-C. Yin, H.-Y. Xu, and. X.-Y. Su, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **44**, 2346 (2006).
6. Q. Zheng, G.-S. He, and P. N. Prasad, J. Chem. Mater. **17**, 6004 (2005).
7. C.-Y. Chiu, Y.-J. Yen, and S. W. Kuo, Polymer **48**, 1329 (2007).
8. O. A. Lam, Y. Hervaud, and B. Boutevin, J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. **44**, 4762 (2006).
9. M. M. Rao, J. S. Liu, W. S. Li, and Y. Liang, J. Memb. Sci. **322**, 314 (2008).
10. H.-Y. Xu, S.-C. Yin, and W.-J. Zhu, Polymer **47**, 6986 (2006).
11. J. E. Geusic, S. Singh, D. W. Tipping, and T. C. Rich, J. Phys. Rev. Lett. **19**, 1126 (1967).
12. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, et al., J. IEEE J. Quantum Electron **26**, 760 (1990).
13. X.-Y. Su, H.-Y. Xu, J.-Y. Yang, et al., Polymer **49**, 3722 (2008).
14. X. Wang, S.-Y. Guang, H.-Y. Xu, et al., J. Mater. Chem. **18**, 4204 (2008).
15. X Wang, J.-C. Wu, H.-Y. Xu, et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **46**, 2072 (2008).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 394–409

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.26-162

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ И ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 2011 г. С. В. Курмаз, В. В. Ожиганов

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН

142432 Черноголовка Московской обл., пр. акад. Семенова, 1

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.
Принята в печать 18.10.2010 г.

Получены разветвленные полиметилметакрилаты, содержащие ковалентно и нековалентно связанный фуллерен C_{60}. С помощью ИК- и УФ-спектроскопии исследовано их строение. Сопоставлены основные физико-химические характеристики разветвленного полиметилметакрилата, включающего ковалентно связанный фуллерен, и нефункционализированного разветвленного полимера того же состава. Изучено влияние фуллеренсодержащих полиметилметакрилатов разветвленного строения на кинетику трехмерной радикальной полимеризации диметакрилата 1,6-гександиола и структурно-физические (физико-механические, термомеханические, диффузионно-сорбционные) свойства образующихся полимеров. Установлена роль фуллерена, присоединенного в разветвленный полиметилметакрилат, как ингибитора трехмерной радикальной полимеризации диметакрилата и модификатора структуры и свойств образующихся полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых полимерных материалов, объединяющих свойства фуллерена C_{60} и полимеров, – одна из актуальнейших задач современной науки, решение которой открывает широкие возможности для развития технологий. Модификация полимеров достигается посредством их ковалентного и нековалентного связывания с молекулами фуллерена [1]. Реакции фуллерена и его производных с полимерами обеспечивают ковалентное присоединение реагентов. Однако этот способ получения фуллеренсодержащих полимеров характеризуется многостадийностью и сложностью проведения реакций. Оказалось [2], что радикальная полимеризация виниловых и аллиловых мономеров в растворе, содержащем C_{60}, также является эффективным способом синтеза фуллеренсодержащих полимеров. Преимуществами такой полимеризации являются простота, одностадийность и возможность применения широкого круга виниловых мономеров.

Полимеры, содержащие нековалентно связанный фуллерен, получают выделением из общего раствора полимера и фуллерена в органическом растворителе или путем их твердофазного взаимодействия [3]. Так были получены комплексы C_{60} с поливинилпирролидоном [4], полифениленоксидом [5], композиты C_{60} с ПММА [6] и ПС [7]. Эти полимерные продукты часто идентифицируют как комплексы, в которых C_{60} (π-акцептор) связывается с полимером за счет донорно-акцепторных взаимодействий, и как композиты, в которых молекулы фуллерена относительно равномерно распределены в полимере [7].

В последние десятилетия в центре внимания исследователей находятся разветвленные (со)полимеры [8]. Повышенный интерес к ним обусловлен, прежде всего, их необычными свойствами, вытекающими из их строения. Разветвленные полимеры имеют большое по сравнению с линейными аналогами количество концевых полимерных цепей в периферической зоне и компактную глобулярную структуру в растворах. Благодаря необычной топологии они обладают высокой растворимостью в органических средах, хорошей совместимостью с различными полимерами, низкими значениями характеристической вязкости в растворах и расплавах по сравнению с линейными полимерами той же ММ, избыточным свободным объемом и способностью сорбировать вещества внутри макромолекул по типу “хозяин–гость”. Включение молекул C_{60} в структуру разветвленных полимеров путем ковалентного и нековалентного связывания будет способствовать приданию им нового комплекса полезных свойств и откроет новые перспективы в их применении в качестве материалов с электрическими, магнитными и оптическими характеристиками.

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru (Курмаз Светлана Викторовна).

Контролируемая передатчиком цепи радикальная сополимеризация виниловых мономеров с мультифункциональными сомономерами в растворе, насыщенном фуллереном, – прямой путь к получению разветвленных полимеров посредством ковалентного связывания с C_{60} in situ, а выделение полимерного продукта из общего раствора разветвленных сополимеров и фуллерена – способ получения разветвленных полимеров с нековалентно связанным фуллереном. В последнем случае полимерный продукт, вероятно, представляет собой комплекс типа "хозяин–гость", в котором макромолекулы разветвленного сополимера служат своеобразным полимерным контейнером, т.е. оболочкой для "гостевых" молекул фуллерена, сорбируемых в микрополостях и удерживаемых за счет донорно-акцепторных или ван-дер-ваальсовых взаимодействий. О наличии в разветвленных полимерах, полученных по методу [9], полостей подходящего размера и формы свидетельствует их способность сорбировать и удерживать молекулы красителя [10]. Типичным примером макромолекул необычного строения, имеющих большие внутренние полости и образующих в процессе иммобилизации молекул фуллерена супрамолекулярные комплексы по типу "хозяин–гость", служат дендримеры [11].

Известно [1], что фуллерен является эффективным наномодификатором; его малые добавки существенно улучшают эксплуатационные свойства полимеров различной химической природы. Однако сведения о модификации фуллереном сетчатых полимеров, в частности полидиметакрилатов, весьма ограничены. Причины – сложность синтеза сетчатых полимеров, содержащих ковалентно связанный фуллерен, с помощью трехмерной радикальной полимеризации мультифункциональных мономеров в массе и трудность получения полимерных композитов на основе сетчатых полимеров путем допирования, т.е. механического введения фуллерена. Нерастворимость фуллерена в метакриловых мономерах и сетчатых полидиметакрилатов в органических средах делает эти способы введения фуллерена неприемлемыми. Допирование фуллереном полидиметакрилатов по аналогии с сетчатым ПС [12] возможно путем смешивания раствора фуллерена в толуоле и набухшего сетчатого полимера в толуоле с последующим высушиванием.

В данной работе для решения задачи функционализации фуллереном полимерных сеток на основе диметакрилатов предлагается использовать разветвленные полиметилметакрилаты с ковалентно (**ФПММА***) и нековалентно связанным фуллереном (**ФПК**). Полимерные сетки, содержащие наномодификатор, могут быть получены в ходе радикальной полимеризации диметакрилата в присутствии ФПММА* и ФПК. Входящий в состав ФПММА* и ФПК фуллерен, имеющий кратные связи, может служить источником формирования новых узлов химической сетки, оказывать влияние на концентрацию и время жизни узлов физической сетки и структурно-физические свойства образующегося полимера.

Цель данной работы – получение фуллеренсодержащих разветвленных полиметакрилатов с ковалентно и нековалентно связанным фуллереном и изучение их влияния на кинетику трехмерной радикальной полимеризации диметакрилата 1,6-гександиола (**ДМГД**), структуру и свойства (физико-механические, термомеханические, диффузионно-сорбционные) образующихся полимерных сеток.

Для выявления специфической роли фуллерена также в работе сопоставлены результаты исследования кинетики трехмерной радикальной полимеризации ДМГД в присутствии разветвленного полиметилметакрилата (**ПММА***) и его фуллеренсодержащих аналогов, структуры и свойств образующихся полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПММА* был получен радикальной сополимеризацией ММА с диметакрилатом триэтиленгликоля (**ДМТЭГ**) в толуоле в присутствии эквимольного количества относительно диметакрилата агента передачи цепи – 1-декантиола по методу, описанному в работе [9]. Мольное соотношение ММА–ДМТЭГ в разветвленном сополимере составляет 100 : 21. Для получения ФПММА* полимеризацию реакционной смеси ММА–ДМТЭГ–1-декантиол с мольным соотношением компонентов 100 : 21 : 21 проводили в растворе толуола, содержащем 0.7 г/л C_{60}. Условия получения ПММА* и ФПММА* идентичны: инициатор ДАК (0.02 моль/л); растворитель толуол (~80%); температура синтеза 80°C; время синтеза 5.5 ч.

Сополимеры ПММА* и ФПММА* выделяли путем их осаждения из раствора в толуоле 10-кратным избытком гексана и сушили до постоянной массы. Выход ПММА* и ФПММА* составлял 66.2 и 65.7% соответственно. По данным абсорбционной спектроскопии, фуллерен полностью расходуется в радикальном процессе. Об этом свидетельствует отсутствие в УФ-спектре полимерного продукта, выделенного путем испарения толуола, полос поглощения свободного фуллерена. С учетом выхода ФПММА* и концентрации C_{60} в растворе содержание C_{60} в ФПММА* составляло ~0.27%.

ФПК получали путем механического смешивания растворов ПММА* и фуллерена в толуоле с последующем удалением растворителя. Концен-

трация фуллерена в толуоле 0.7 г/л. Содержание C_{60} в ФПК составляло 1.2%.

Методом ГПХ с помощью жидкостного хроматографа "Waters GPCV 2000" (2 колонки PL-gel, 5 мкм, MIXED-C, 300 × 7.5 мм), снабженного дифференциальным рефрактометром, находили молекулярную массу ПММА*, ФПММА* и полимеров, выделенных из золь-фракций полимеров ДМГД. Для расчета ММ использовали калибровочные зависимости для ПС-стандартов. Абсолютные молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ в сочетании со светорассеянием, применяя детектор светорассеяния "Wyatt Dawn Heleos II" ($\lambda = 658$ нм). Инкремент показателя преломления $dn/dc = 0.114$ мл/г. Элюентом в обоих случаях был стабилизированный ТГФ. Температура измерений составляла 35°C, скорость элюирования 1 мл/мин. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения "Empower Pro" и "Astra".

Методами УФ- и ИК-спектроскопии исследовали строение ПММА*, ФПММА* и ФПК. В первом случае образцами были растворы сополимеров в хлороформе, во втором – пленки, отлитые из раствора в хлороформе. УФ- и ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord M40" и "Specord M80" соответственно.

Температуру стеклования T_c ПММА*, ФПММА* и ФПК измеряли посредством дифференциального сканирующего калориметра "Mettler Toledo" при скорости нагревания 5 град/мин. Характеристическую вязкость [η] ПММА* и ФПММА* в толуоле определяли при 20°C на вискозиметре ВПЖ-2. Содержание остаточных связей C=C в ПММА* и ФПММА* находили методом озонолиза [13] на анализаторе двойных связей АДС-4М.

Кинетику полимеризации ДМГД в массе в присутствии 0–40 мас. % ФПММА* и ФПК исследовали методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1. Инициатором служил ДАК (6.4×10^{-3} моль/л). Реакционную смесь дозировали в стеклянные ампулы, вакуумировали и отпаивали. Кинетику полимеризации диметакрилата изучали в присутствии $(3–4) \times 10^{-4}$ моль/л ТЕМПО, чтобы предотвратить полимеризацию реакционных смесей. Тепловыделение регистрировали после окончания индукционного периода. Конверсию связей C=C и приведенную скорость полимеризации $w/[M]$ рассчитывали на диметакрилат, используя мольную теплоту полимеризации его монофункционального аналога ММА, равную 58.8 кДж/моль, по известной методике [8].

Выполняли золь-гель-анализ полимеров ДМГД с различными добавками ФПММА*. Образцы полимеров экстрагировали кипящим бензолом в течение 20 ч при 80°C в аппарате Сокслета, затем сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Содержание гель- и золь-фракций в образце определяли весовым методом.

Модуль упругости E_1 и модуль в области вынужденной эластичности E_2 полидиметакрилатов с добавками ФПММА* и ФПК находили из зависимостей деформация–напряжение, измеренных в режиме одноосного сжатия при малой скорости деформирования $d\varepsilon/dt = 1 \times 10^{-4}$ с$^{-1}$ с помощью высокоточного динамометра рычажного типа, предназначенного для мини-образцов (~0.1 г). Температуру стеклования полимеров с добавками ФПММА* и ФПК определяли из термомеханических кривых, измеренных на установке УИП-62-М при скорости нагревания 2.5 град/мин и постоянной нагрузке σ. Методика нахождения T_c описана в работе [14]. Диффузионно-сорбционные свойства полимеров ДМГД, полученных в присутствии ФПММА* и ФПК, изучали в парах бензола при атмосферном давлении и 20°C. Для измерений использовали цилиндрические образцы полимеров высотой ~5 и диаметром ~2.5 мм.

В работе исследовали особенности структуры и свойств полидиметакрилатов с добавками ФПММА* и ФПК, подвергнутых процедуре отжига–дополимеризации в режиме ступенчатого подъема температуры от 70 до 120°C в вакууме. Такую обработку проводили с целью снятия внутреннего напряжения в образцах и повышения конверсии связей C=C. Последнюю определяли с помощью ИК-спектроскопии по методу [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и физико-химические характеристики ФПММА и ФПК*

При синтезе ФПММА* содержание C_{60} в растворе не превышает $\sim 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Тем не менее фуллерен, участвующий в радикальных реакциях, может оказывать существенное влияние на топологическую структуру и состав образующихся полимерных продуктов. Основанием для этого утверждения служат многочисленные реакции, протекающие в присутствии фуллерена. Так, при инициируемой ДАК полимеризации стирола и ММА в растворе наряду с традиционными реакциями роста и обрыва полимерных цепей протекает ряд специфических реакций радикалов с фуллереном [16]. Среди них присоединение C_{60} к радикалам инициатора R^* и полимера $R(M)_n^*$, обрыв радикалов инициатора и полимера на радикалах алкилзамещенных производных $C_{60,}$ обрыв путем взаимодействия фуллереновых радикалов, а также участие в реакциях роста и обрыва молекул C_{60}, существующих в виде кластеров $(C_{60})_x$. Присоединение радикалов $R(M)_n^*$ по нескольким

активным центрам молекулы C_{60} приводит к образованию полиалкилфуллеренов.

Обращает на себя внимание реакция радикалов ДАК, образующихся при термическом распаде инициатора, с молекулами фуллерена [17, 18]:

$$I \rightarrow 2R^*$$

$$R^* + C_{60} \rightarrow RC_{60}^*$$

$$R^* + RC_{60}^* \rightarrow R_2C_{60}$$

В результате такого взаимодействия в растворе *о*-дихлорбензола образуются три изомера. Если скорость взаимодействия цианопропильных радикалов с C_{60} оказывается выше, чем скорость взаимодействия растущих полимерных радикалов с инициатором, то полимеризация резко замедляется и даже останавливается вследствие падения скорости инициирования.

Синтез ФПММА*, очевидно, также сопровождается множеством реакций радикалов инициатора и полимера с C_{60}. Причем выход полимерного продукта сопоставим с выходом ПММА*. Это означает, что сополимеризация ММА с ДМТЭГ протекает с высокой скоростью и ее закономерности определяют особенности формирования молекулярной структуры ФПММА* и его состав.

Макромолекулы содержат ковалентно связанный фуллерен. Об этом свидетельствуют данные электронной спектроскопии. На рис. 1а приведен электронный спектр C_{60} в хлороформе в области 250–750 нм. Он представляет собой две группы полос поглощения (рис. 1а, кривые *1* и *2*), обозначаемые как ρ- ($\lambda = 330$ и 407 нм) и β-полосы при $\lambda = 533$ и 595 нм [2]; при $\lambda \sim 260$ нм присутствует широкая бесструктурная полоса поглощения (рис. 1а, кривая *3*). В области 250–300 нм в УФ-спектре исходного ПММА* находится широкая полоса поглощения, представляющая собой суперпозицию нескольких полос при $\lambda_{max} \sim 271$, 277 и 283 нм (рис. 1б, кривая *1*). Ее появление связано, вероятно, с $n \rightarrow \pi^*$ переходом в карбонильной группе разветвленного сополимера [19]. УФ-спектр ФПММА* (рис. 1б, кривая *2*) представляет собой набор нескольких перекрывающихся полос поглощения при $\lambda \sim 257$, 264 и 270 нм. Это может быть обусловлено как смещением полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ карбонила в коротковолновую область, так и появлением колебательной структуры полосы поглощения фуллерена при $\lambda_{max} \sim 260$ нм в результате нарушения общей фуллереновой системы π-связей при присоединении радикалов к ядру фуллерена [20]. Отсутствие других полос поглощения свободного фуллерена в УФ-спектре ФПММА*, а также дополнительное поглощение при $\lambda > 300$ нм указывает на включение фуллерена в состав полимерных цепей. Если

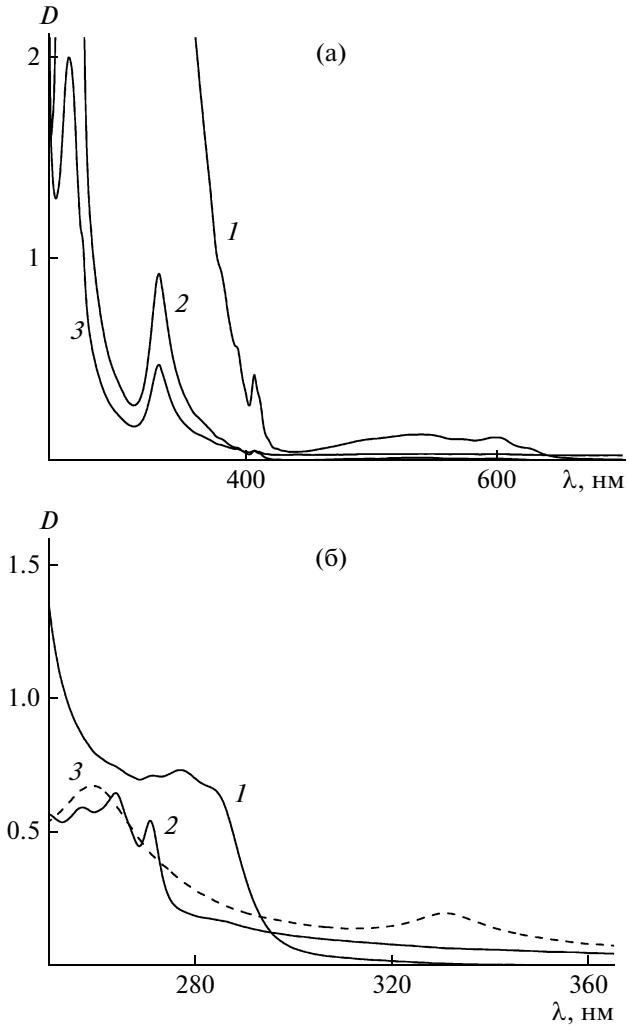


Рис. 1. а: УФ-спектры C_{60} в хлороформе. $[C_{60}] = 4.5 \times \times 10^{-4}$ (*1*), 5.7×10^{-5} (*2*) и 2.9×10^{-5} моль/л (*3*); б: УФ-спектры ПММА* (*1*), ФПММА* (*2*) и ФПК (*3*) в хлороформе. [ПММА*] = 1.7 г/л, [ФПММА*] = 0.8 г/л, [ФПК] = 0.21 г/л.

полимерные радикалы присоединяются по нескольким центрам C_{60}, то образуются звездообразные макромолекулы. Лучи, исходящие от фуллеренового ядра, могут быть не только линейного, но и разветвленного строения. Таким образом, макромолекулы ФПММА*, полученные в присутствии C_{60}, скорее всего, имеют более сложную структуру по сравнению с исходным ПММА* и содержат наряду с линейными, разветвленными и сверхразветвленными макромолекулы звездообразного строения. В УФ-спектре ФПК, как и следовало ожидать, присутствуют полосы свободного фуллерена (рис. 1б, кривая *3*).

О строении ФПММА* и ФПК также судили по данным ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены ИК-спектры ПММА*, ФПММА* и ФПК. Из их

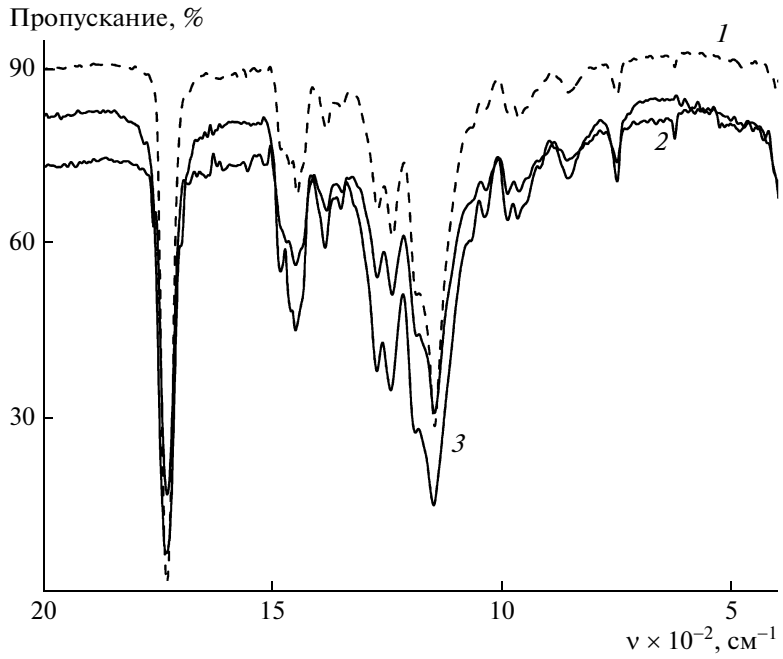


Рис. 2. ИК-спектры ПММА* (*1*), ФПММА* (*2*) и ФПК (*3*) в области 400–2000 $см^{-1}$.

анализа следует, что включение C_{60} в полимерные цепи разветвленного сополимера не влияет на его молекулярную структуру. Об этом свидетельствует отсутствие существенных различий в ИК-спектрах ПММА* и ФПММА*. Обращает на себя внимание некоторое изменение в конформационно-чувствительной области колебаний группы –COOR в диапазоне 1100–1300 $см^{-1}$. Встраивание C_{60} в полимерные цепи приводит к появлению полосы поглощения *гош*-изомера при $\nu \sim 1172$ $см^{-1}$, отличающегося углом поворота вокруг связи C–O на ~60° от *цис*-изомера при $\nu \sim 1190$ $см^{-1}$. При этом отношение оптической плотности полос поглощения при $\nu \sim 1240$ и 1270 $см^{-1}$, связанных с вращением вокруг связи C–C, практически не изменяется.

В ИК-спектрах ФПК полосы поглощения полимера также остаются неизменными и появляются полосы поглощения свободного C_{60} при $\nu = 527$ и 575 $см^{-1}$ [21]. Это указывает на присутствие молекул C_{60} в ФПК в несвязанной форме. В процессе растворения молекулы фуллерена диффундируют в подходящие по размерам полости разветвленного сополимера, распределяясь как внутри них, так и в межмолекулярном пространстве разветвленного сополимера и удерживаются за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Однако по мере испарения растворителя происходят осаждение фуллерена и его агрегация. Таким образом, в ФПК фуллерен присутствует, вероятно, в кластерной форме $(C_{60})_x$. Кроме того, в органических растворителях (толуоле, бензоле и пр.) C_{60} образует устойчивые молекулярные комплексы (сольватокомплексы) [22]. С учетом способа получения ФПК фуллерен с толуолом, возможно, также связаны в молекулярный комплекс, который со временем разрушается в результате испарения толуола, о чем свидетельствует изменение окраски ФПК.

На рис. 3 представлены хроматограммы ПММА* и ФПММА*, полученные методом ГПХ. Видно, что хроматографические кривые исходного ПММА* и ФПММА* носят полимодальный

Таблица 1. Физико-химические параметры ПММА* и ФПММА*

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_c, °C	[C=C], моль/кг	[η], дл/г
ПММА*	4.4/4.0	14.2/17.2	3.2/4.3	34.3	0.86	0.053
ФПММА*	4.2/6.1	13.9/19.2	3.4/3.2	34.2	0.83	0.057

Примечание. В числителе – данные ГПХ, в знаменателе – данные ГПХ со светорассеянием.

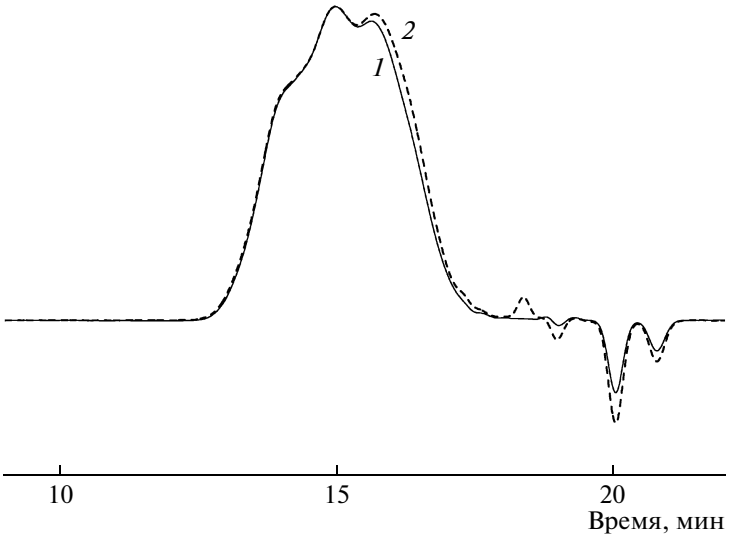


Рис. 3. Хроматограммы ПММА* (*1*) и ФПММА* (*2*).

характер и практически полностью совпадают. Это указывает на слабое влияние C_{60} на длину полимерных цепей в радикальной сополимеризации ММА с ДМТЭГ, которая определяется константами скорости роста, обрыва и передачи цепи. В табл. 1 приведены молекулярно-массовые характеристики ПММА* и ФПММА*. Молекулярные массы ПММА* и ФПММА*, найденные ГПХ в сочетании со светорассеянием, оказываются более высокими, чем измеренные обычным методом. Это обусловлено различием гидродинамического объема линейных и разветвленных макромолекул. Калибровочные зависимости молекулярной массы от времени удерживания для линейных стандартов приводят к заниженным ММ для разветвленных полимеров [8]. В случае ФПММА* различия в ММ также могут быть вызваны агрегацией макромолекул, содержащих C_{60}, в полярном элюенте ТГФ, а также их более разветвленным характером. Следствием этого, по-видимому, является увеличение молекулярной массы ФПММА*, измеренных методом ГПХ в сочетании со светорассеянием.

В табл. 1 приведены другие физико-химические характеристики ФПММА* по сравнению с таковыми для ПММА*. Включение фуллерена в структуру сополимера, как следует из приведенных данных, не влияет на величину характеристической вязкости [η]. Она практически не изменяется. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера в растворе также мало изменяется: тангенс угла наклона снижается от 4×10^{-3} до 2.9×10^{-3}, вероятно, в результате увеличения степени разветвления макромолекул ФПММА*, а также их доли в полимерном продукте. Константа Хаггинса k' падает от 1.42 до 0.89, т.е. увеличивается степень набухания клубков фуллеренсодержащего полимера в толуоле, вероятно, вследствие возрастания термодинамического сродства с растворителем благодаря включению молекул фуллерена.

Содержание связей C=C в ФПММА* по сравнению с таковым в ПММА* изменяется незначительно. Специальные исследования показали, что фуллерен в растворе озонируется, причем в реакцию с озоном вступают не более 25% его двойных связей. С учетом малого содержания фуллерена в полимерных цепях и частичного озонирования его вклад в измеренную концентрацию связей C=C в ФПММА* незначителен. Озонируемые связи представляют собой, в основном, “подвешенные” связи C=C ДМТЭГ.

Включение молекул фуллерена в структуру ПММА*, как следует из данных табл. 1, не влияет и на T_c сополимера. Она, как и в случае ПММА*, определяется высокой концентрацией концевых цепей и неоднородностью макромолекул по составу.

Таким образом, ковалентное связывание C_{60} с полимерными цепями не оказывает значительного влияния на физико-химические параметры ФПММА*. Следовательно, процесс формирования структуры ФПММА* контролируется, главным образом, реакциями радикальной сополимеризации ММА с ДМТЭГ и передачей цепи метакрильных радикалов на 1-декантиол. Присоединение C_{60} к макромолекулам разветвленного сополимера осуществляется, по-видимому, за счет взаимодействия полимерных радикалов $R(M)_n^*$ и кратных связей C_{60}:

$$R(M)_n^* + C_{60} \rightarrow R(M)_nC_{60}^*,$$

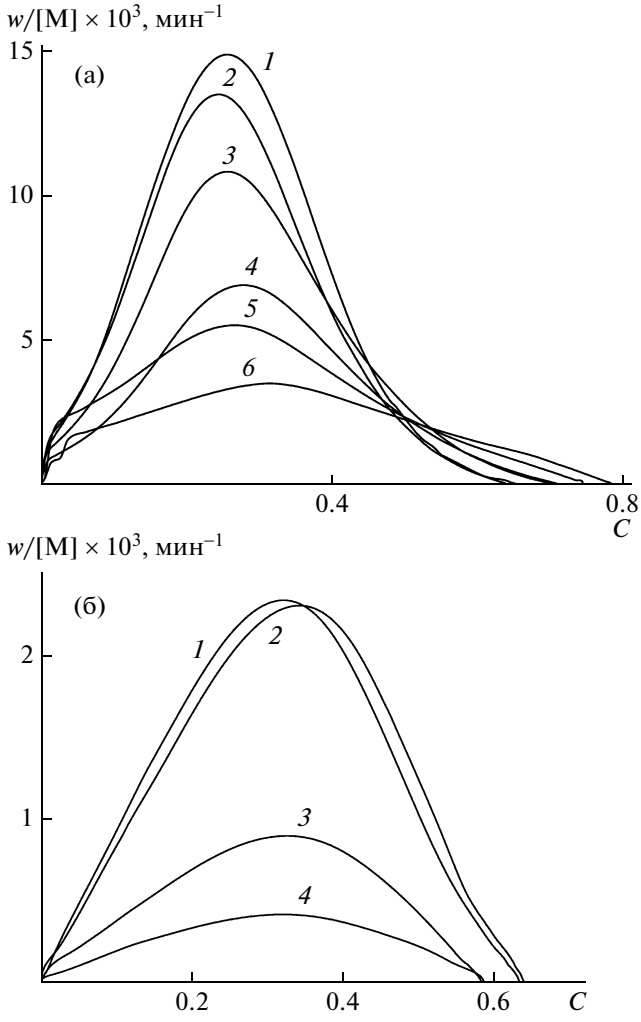


Рис. 4. Кинетика полимеризации ДМГД в присутствии 0 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 20 (*4*), 30 (*5*) и 40 мас.% (*6*) ФПММА* (а) и в присутствии 5 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*) и 30 мас. % (*4*) ФПК (б). T = 60°C, инициатор ДАК (6.3×10^{-3} моль/л).

обрыва радикалов полимера на радикалах алкилзамещенных производных C_{60}:

$$R(M)_nC_{60}^* + R^* \rightarrow R(M)_nC_{60}R$$

$$R(M)_nC_{60}^* + R(M)_n^* \rightarrow [R(M)_n]_2C_{60},$$

а также обрыва путем взаимодействия полимер-фуллереновых радикалов:

$$R(M)_nC_{60}^* + RC_{60}^* \rightarrow R(M)_nC_{60}{-}C_{60}R$$

$$2R(M)_nC_{60}^* \rightarrow R(M)_nC_{60}{-}C_{60}(M)_nR$$

Полимерные сетки, полученные в присутствии ФПММА и ФПК*

Трехмерная радикальная полимеризация ДМГД в присутствии ФПММА* и ФПК. Высокое сродство между ФПММА*, ФПК и ДМГД обеспечивает образование термодинамически устойчивых растворов. Реакционные смеси ДМГД с добавками ФПММА* и ФПК представляют собой однофазные системы, в которых отсутствует граница раздела. Обращает на себя внимание различие в окраске растворов ДМГД с ФПММА* и ФПК. В первом случае они окрашены в оттенки желто-коричневого цвета, тогда как во втором – имеют малиново-вишневую окраску. Другая окраска раствора ДМГД с ФПК может быть обусловлена образованием молекулярных комплексов C_{60} с мономером ДМГД.

На рис. 4 представлены кинетические кривые полимеризации ДМГД в присутствии различной концентрации ФПММА* и ФПК в координатах приведенная скорость полимеризации $w/[M]$–конверсия C. Видно, что при введении ФПММА* максимальная приведенная скорость полимеризации существенно снижается (рис. 4а, кривые *1*–*6*). Это свидетельствует об уменьшении масштаба автоускорения, обусловленного диффузионным контролем реакции обрыва полимерных цепей [8]. Положение максимума приведенной скорости изменяется незначительно. Добавление той же концентрации ПММА* в реакционную смесь также сопровождается уменьшением максимальной приведенной скорости полимеризации [23]; при добавлении 10–30 мас. % ПММА* максимум скорости смещается в область меньшей конверсии. Это свидетельствует об ускорении начала процесса структурообразования в реакционной системе при одновременном снижении его масштаба. Таким образом, в отличие от добавок ПММА*, добавки ФПММА* не влияют на начало формирования сетчатой структуры, но подавляют его масштабы. Предельная конверсия связей C=C при полимеризации ДМГД в присутствии ФПММА* возрастает. Это означает, что в результате снижения диффузионных ограничений подвижность молекул ДМГД и "подвешенных" связей C=C, присоединенных к каркасу полимерной сетки, на протяжении полимеризационного процесса сохраняется высокой.

При высокой концентрации ФПММА* (30–40 мас. %) в смеси с ДМГД, как и в присутствии ПММА* [23], форма кинетических кривых существенно трансформируется: при малых конверсиях ($C < 10\%$) появляются участки с постоянной приведенной скоростью. При содержании ФПММА* 40% в смеси трехмерная полимеризация к тому же носит ступенчатый характер.

Значительно более сильное влияние на кинетику полимеризации ДМГД оказывают добавки ФПК (рис. 4б). Величина $(w/[M])_{max}$ уже при малых добавках ФПК (5 мас. %) снижается в ~6.5 раз по сравнению с величиной $(w/[M])_{max}$, наблюдае-

мой при полимеризации ДМГД (рис. 4а, кривая *1*). Добавка ФПК снижает $(w/[M])_{max}$ при полимеризации ДМГД более чем в 5 раз сильнее, чем такая же добавка ФПММА*. Сильное ингибирование полимеризации ДМГД добавками ФПК, возможно, обусловлено как более высоким содержанием фуллерена, так и его присутствием в ФПК в свободной форме, которая более активна в качестве ингибитора. Как и в случае ФПММА*, добавки ФПК подавляют гель-эффект, а также связанный с ним процесс формирования и роста микрогелевых частиц. Обращает на себя внимание снижение предельной конверсии связей C=C при полимеризации ДМГД в присутствии 20–30 мас. % ФПК, характерное для ингибированной полимеризации диметакрилатов [8].

Наблюдаемые кинетические эффекты при полимеризации ДМГД в присутствии ФПММА* и в большей степени ФПК, скорее всего, обусловлены ингибирующим действием C_{60}, а также некоторым снижением скорости инициирования вследствие реакции между C_{60} и радикалами инициатора [16–18]. В результате взаимодействия полимерных радикалов $R(M)_n^*$ и кратных связей свободного или встроенного в полимерные цепи фуллерена, обрыва радикалов полимера на радикалах алкилзамещенных производных и обрыва путем взаимодействия полимер-фуллереновых радикалов [16] появляются дополнительные узлы химической сетки, центром которых являются ядра фуллерена. Изменения в кинетике трехмерной радикальной полимеризации ДМГД в присутствии добавок ФПММА* и ФПК обусловлены, по-видимому, участием "подвешенных" связей C=C ПММА*, входящего в состав ФПК и ФПММА*, в радикальной полимеризации с ДМГД, а также влиянием вязкости на элементарные константы скорости.

Обогащенные фуллереном макромолекулы разветвленного сополимера в среде полярного мономера ДМГД могут образовывать ассоциаты различных размеров. Так, на примере комплексов поливинилпирролидона с фуллереном показано, что в полярной среде – воде гидрофобное связывание фуллеренов конкурирует с гидрофильным отталкиванием макромолекул и приводит к сильным межмолекулярным взаимодействиям [24]. При прохождении света с $\lambda \sim 650$ нм через растворы ДМГД с ФПММА* и ДМГД с ФПК наблюдается его более сильное рассеивание, чем в растворах ДМГД с соответствующими добавками ПММА*. Это указывает на присутствие в растворе ассоциированных макромолекул с диаметром ассоциатов меньше длины волны проходящего света. Таким образом, ингибированная радикальная полимеризация ДМГД и формирование сетчатого полимера в присутствии ФПММА* и ФПК протекает в своеобразных нанореакторах – агрегатах макромолекул, содержащих фуллерен. Подвижные полимерные радикалы малых размеров легко диффундируют в агрегаты макромолекул ФПММА* и ФПК и обрываются на молекулах C_{60}, содержащихся в свободной форме в ФПК или присоединенных к макромолекулам ПММА*. Присоединение радикалов инициатора и полимера к молекулам фуллерена, очевидно, повышает его растворимость в реакционной системе. Короткие фуллеренсодержащие макромолекулы, имеющие высокую подвижность, легко диффундируют в объем и распределяются в нем.

Таблица 2. Результаты золь-гель-анализа ПДМГД, полученных в присутствии добавок ПММА*, ФПММА* и ФПК

Добавка	Содержание добавки, мас. %	Содержание фракции, %	
		Гель	Золь
–	0	92.0	7.5
ПММА* [23]	10	95.0	3.6
	20	83.4	19.0
	30	74.0	25.4
	40	69.0	32.3
ФПММА*	10	96.8	3.0
	20	86.6	15.1
	30	85.2	17.1
	40	75.4	27.5
ФПК	10	97.2	0.9
	20	85.5	14.8
	30	73.0	26.4

Структурно-физические особенности полимеров ДМГД с добавками ФПММА* и ФПК. Об особенностях структуры полимеров ДМГД с добавками ФПММА* и ФПК судили по результатам их золь-гель-анализа (табл. 2). Отклонение суммы гель- и золь-фракций от 100% может быть вызвано погрешностями эксперимента. Гель-фракции окрашены в зависимости от содержания ФПММА* и ФПК в различные оттенки коричневого цвета. Это свидетельствует о включении фуллеренсодержащих макромолекул с разным типом связывания фуллерена в состав полимерной сетки. Растворы золь-фракций полимеров ДМГД с добавками ФПММА* в ТГФ имели желтую окраску, указывающую также на присутствие связанного с полимером фуллерена.

Из данных табл. 2 видно, что с ростом содержания ФПММА* и ФПК в полимерах ДМГД, как и в случае ПММА*, доля золь-фракции увеличи-

Таблица 3. Конверсии связей C=C в полимерах ДМГД с добавками ПММА*, ФПММА* и ФПК

Содержание добавки, мас. %	Конверсия связей C=C, %		
	ПММА*	ФПММА*	ФПК
0	65.8	65.8	65.8
10	68.6	72.4	63.3
20	76.5	76.5	63.7
30	77.0	76.7	66.9
40	84.4	83.4	–

вается. Это обусловлено увеличением количества макромолекул, инертных в трехмерной радикальной полимеризации, с ростом содержания этих добавок в полимере ДМГД. Между тем доля гель-фракции в ПДМГД с добавками ФПММА* несколько выше, чем в ПДМГД с теми же добавками ПММА*. Различие тем заметнее, чем больше содержание ФПММА* в полимере. Так, при содержании 30% ФПММА* в полимере оно может достигать ~10%. Согласно данным ИК-спектроскопии, полимеры ДМГД с добавками ПММА* и ФПММА* имеют близкие конверсии (табл. 3). Следовательно, увеличение доли гель-фракции вызвано участием ковалентно связанного с полимерными цепями фуллерена в полимеризации ДМГД (за счет его доступных для взаимодействия кратных связей) и появлением новых дополнительных узлов химической сетки. Примечательно, что доли гель-фракции в полимерах ДМГД с добавками ПММА* и ФПК сопоставимы, несмотря на различия в конверсии связей C=C. Это указывает на участие фуллерена, входящего в состав ФПК, в образовании узлов химической сетки.

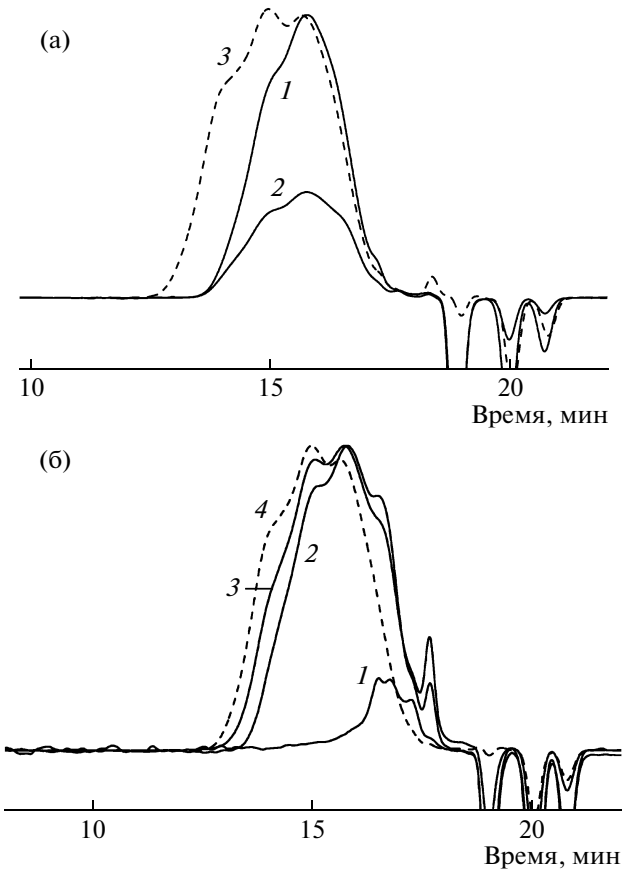


Рис. 5. Хроматограммы продуктов, выделенных из золь-фракций полимеров ДМГД. а: *1*, *2* – с добавками 30 и 40 мас. % ФПММА* соответственно; *3* – хроматограмма ФПММА*; б: ПДМГД с добавками 10 (*1*), 20 (*2*) и 30 мас. % (*3*) ФПК; *4* – хроматограмма ПММА*.

Из анализа хроматографических кривых исходного ФПММА* и золь-фракции (рис. 5а) следует, что полимеры в золь-фракции представляют собой низкомолекулярную составляющую ФПММА*. Высокомолекулярные компоненты ФПММА* участвуют в радикальной полимеризации с ДМГД. Молекулярно-массовые характеристики золь-фракций полимеров ДМГД с добавками ФПММА* приведены в табл. 4. Как видно, они в ~2 раза меньше, чем у исходного ПММА*.

На рис. 5б приведены хроматограммы золь-фракций, выделенных из полимеров ДМГД с добавками ФПК. Для сравнения дана хроматографическая кривая ПММА*, на основе которого был получен ФПК. Видно, что наиболее существенные различия имеют хроматограммы золь-фракции, выделенной из ПДМГД с добавкой ФПК 10%, и ПММА* (рис. 5б, кривые *1* и *4*). Очевидно, значительная часть введенной добавки входит в состав образующегося полимера ДМГД; при этом низкомолекулярная составляющая ФПК остается инертной. Хроматограммы полимерных продуктов из золь-фракций, выделенных из полимеров ДМГД с добавками ФПК 20–30%, имеют полимодальный характер, как и исходный ПММА* (рис. 5б, кривые *2*–*4*).

Из данных табл. 5 следует, что молекулярно-массовые характеристики ПММА*, входящего в состав ФПК, и золь-фракций существенно различаются. Полимеры в золь-фракции, выделенной из ПДМГД с добавкой ФПК 10%, представляют собой низкомолекулярные продукты. Полимеры в золь-фракциях, выделенных из ПДМГД с добавкой ФПК 20–30%, – более высокомолекулярные по сравнению с исходным ПММА*. Возрастание M_n в ~2.5 раза свидетельствует об увеличении длины цепей полимерного продукта. Между тем их M_w сохраняется близким к M_w ПММА*. В результате полимерные продукты из золь-

фракций характеризуются существенно более узким ММР.

При растворении продуктов золь-фракций полимеров ДМГД с добавками ФПК в полярном растворителе – ТГФ наблюдали выделение фуллерена. Очевидно, некоторая (малая) часть фуллерена остается после полимеризации в свободной форме и вымывается растворителем из полимерной сетки в ходе золь-гель-анализа.

О структурно-физических особенностях полимеров ДМГД с добавками ФПММА* и ФПК судили также по результатам измерения их механических, термомеханических и диффузионно-сорбционных свойств.

На рис. 6 приведены модуль упругости E_1 и модуль в области вынужденной эластичности E_2 полимеров ДМГД в зависимости от содержания в полимере ФПММА* и ФПК; модули вычислены из наклонов линейных участков кривых напряжения σ – деформация ε, измеренных при 20°C. Для сравнения даны модули E_1 и E_2 полимеров ДМГД в зависимости от содержания в полимере ПММА*, полученные в работе [23]. Деформационные кривые полимеров ДМГД с добавками ФПММА* и ФПК имеют такой же вид, как в случае ПДМГД с добавками ПММА* [14]. На них выделяют два линейных участка с наклонами E_1 и E_2, соответствующих модулю упругости и модулю в области вынужденной эластичности. Видно, что исходный полимер ДМГД имеет более низкий модуль упругости E_1, чем полимеры ДМГД с добавками ПММА* и ФПММА*. Это очевидно является следствием наименьшей конверсии связей C=C. При добавлении ПММА* и ФПММА* и увеличении их содержания в полимере ДМГД модуль упругости E_1 возрастает, вероятно, из-за повышения конверсии связей C=C и уровня межмолекулярных взаимодействий сложноэфирных групп соседних полимерных цепей. В интервале концентраций ФПММА* от 0 до 20 мас. % модуль упругости E_1 полимера имеет практически те же значения, как и при добавлении идентичного количества ПММА* (рис. 6а, кривые *1* и *3*). Это означает, что концентрация узлов физической сетки и их время жизни в данных полимерах близки, и фуллерен, включенный в полимерные цепи, практически не влияет на уровень межмолекулярных взаимодействий.

Увеличение модуля E_1 с ростом концентрации ПММА* и ФПММА* от 0 до 30 мас. % представляется вполне обычным, если рассматривать их как разбавители сеткообразующего мономера ДМГД. Примером такого разбавителя в сетчатых сополимерах на основе ДМТЭГ может служить ММА. Разбавление звеньев ДМТЭГ в сополимере звеньями ММА и увеличение их содержания приводит к росту модуля упругости E_1 сополимера [8]. Максимальное значение модуля E_1 имеет гомополимер ПММА, а минимальное – гомополимер ДМТЭГ. Таким образом, в данном интервале концентраций ПММА* и ФПММА* выступают, по-видимому, в роли разбавителя сеткообразующего мономера ДМГД. Химически активные макромолекулы ПММА* и ФПММА*, встраиваясь в полимерные цепи ДМГД, оказывают тот же эффект, что и ММА, обеспечивая рост модуля упругости E_1.

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики золь-фракций, выделенных из полимеров ДМГД с добавками ФПММА*, по данным ГПХ

Содержание добавки, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
30	2.3	5.0	2.2
40	2.3	5.5	2.4

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики золь-фракций, выделенных из полимеров ДМГД с добавками ФПК, по данным ГПХ

Содержание добавки, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
10	1.8	2.9	1.6
20	10.1	13.1	1.3
30	10.4	15.2	1.5

Полимеры ДМГД с добавками ФПММА* 30 и 40 мас. % имеют более низкие модули упругости E_1 по сравнению с полимерами ДМГД с аналогичными добавками исходного ПММА*, несмотря на близкие конверсии связей C=C. В этом интервале концентрации фуллерен, включенный в полимерные цепи, по-видимому, создает стерические препятствия для межмолекулярных взаимодействий сложноэфирных групп полимерных цепей и снижает концентрацию и время жизни узлов физической сетки, ответственной за сопротивление деформированию.

Кривая $E_1 = f$[ФПК] лежит существенно ниже кривых $E_1 = f$[ФПММА*] и $E_1 = f$[ПММА*] и носит иной характер (рис. 6а). Более низкие значения E_1 для полимеров ДМГД с добавками ФПК, вероятно, обусловлены меньшими значениями конверсии связей C=C в этих полимерах вследствие ингибирования полимеризации ДМГД фуллереном. В результате концентрация узлов

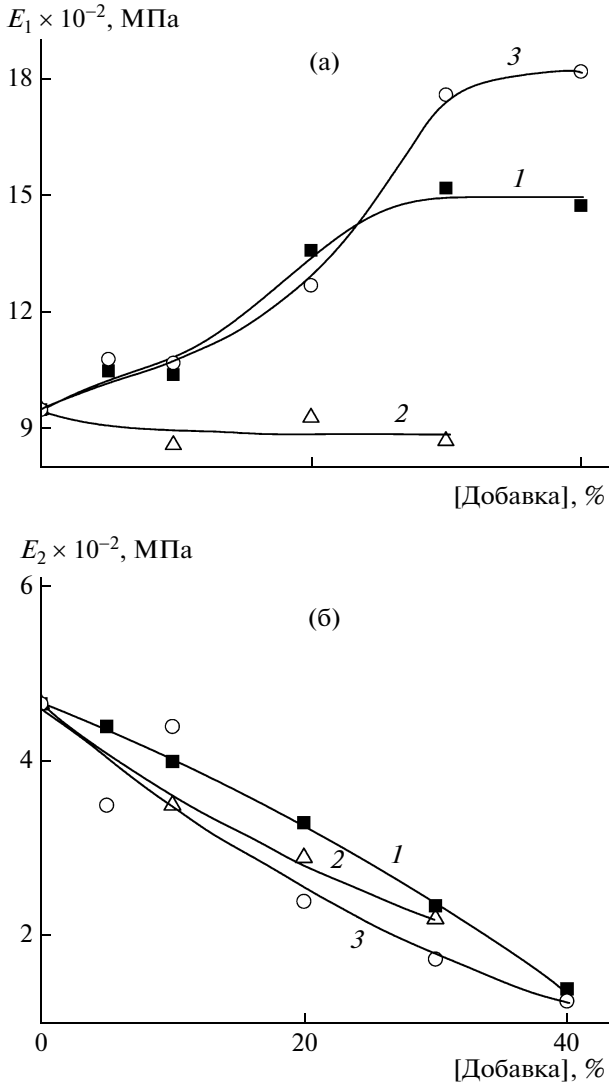


Рис. 6. Зависимости модуля упругости E_1 (а) и модуля в области вынужденной эластичности E_2 (б) от содержания в ПДМГД добавок ФПММА* (*1*), ФПК (*2*) и ПММА* (*3*).

физической сетки в них меньше, чем в полимерах ДМГД с добавками ПММА* и ФПММА*. Обращает на себя внимание слабая зависимость E_1 от концентрации ФПК в полимерах ДМГД. Молекулы фуллерена, присутствующие в ФПК в виде кластеров $(C_{60})_x$, препятствуют межмолекулярным взаимодействиям сложноэфирных групп полимерных цепей.

На рис. 6б (кривые *1* и *2*) показано, что с ростом содержания ФПММА* и ФПК в полимерах ДМГД модуль в области вынужденной эластичности E_2 снижается. Аналогичная зависимость характерна и для полимеров ДМГД с добавками ПММА* (рис. 6б, кривая *3*). Если рассматривать ПММА*, ФПММА* и ФПК как разбавители сеткообразующего мономера ДМГД, то зависимости модуля E_2 от их концентрации также являются характерными для сетчатых полимеров. Так, в сетчатых сополимерах ДМТЭГ–ММА с увеличением содержания разбавителя – звеньев монофункционального мономера модуль E_2 снижается [8]. Максимальное значение E_2 имеет гомополимер ДМТЭГ. Зависимость E_2 от содержания в полимере ДМГД добавок ПММА*, ФПММА* и ФПК носит общий характер. Причина во всех случаях одна – уменьшение эффективной концентрации узлов химической сетки и количества оставшихся физических узлов после развития деформации по механизму вынужденной эластичности.

На рис. 6б кривая *1* лежит выше кривых *2* и *3*. Более высокие значения E_2 для полимеров ДМГД с добавками ФПММА* по сравнению с полимерами ДМГД с идентичными добавками ФПК (кривая *2*) вполне объяснимы и связаны, прежде всего, с более высокой конверсией связей C=C в них. Однако значения E_2 для полимеров ДМГД с добавками ФПММА* оказываются больше, чем для полимеров ДМГД с аналогичными добавками ПММА* (кривая *3*), несмотря на близкие конверсии связей C=C в них. Высокие значения E_2 для полимеров ДМГД с добавками ФПММА*, по-видимому, обусловлены большей концентрацией узлов физической сетки в этих полимерах после их деформирования.

Полимеры ДМГД с добавками ФПК характеризуются более низкой конверсией, чем полимеры ДМГД с идентичными добавками ПММА*. Однако при концентрациях ФПК, равных 20 и 30 мас. %, они имеют значения модуля E_2 выше, вероятно, в результате участия фуллерена в формировании дополнительных узлов химической сетки и его влияния на время жизни и концентрацию узлов физической сетки, оставшихся после деформирования.

Важной структурно-физической характеристикой сетчатых полимеров, получаемой из деформационных кривых, является величина σ_1, соответствующая началу перехода в область вынужденной эластичности. Для полидиметакрилатов эта величина совпадает в пределах погрешности эксперимента с разрывной прочностью σ_p, измеряемой в режиме одноосного растяжения [8]. На рис. 7 приведены зависимости величины σ_1 от содержания в полимере ДМГД добавок ПММА*, ФПММА* и ФПК. С ростом содержания ПММА* до 20 мас. % σ_1 изменяется незначительно (рис. 7, кривая *1*). Однако дальнейшее увеличение концентрации ПММА* приводит к ее резкому возрастанию. Так, при содержании ПММА* 40% в полимере ДМГД σ_1 возрастает в ~1.7 раза по сравнению с ее значением в исходном полимере. За-

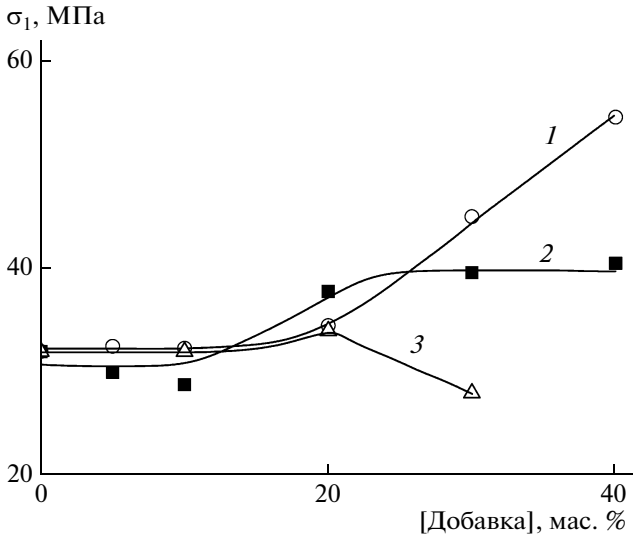


Рис. 7. Зависимости величины σ_1 от содержания в полимерах ДМГД ПММА* (*1*), ФПММА* (*2*) и ФПК (*3*).

висимость σ_1 от концентрации ФПММА* в полимерах ДМГД носит другой характер: величина σ_1 слабо зависит от концентрации ФПММА* в интервале 0–10 мас. %. Затем она скачкообразно меняется в интервале 10–20 мас. % и достигает предельных значений при 30 и 40 мас. % ФПММА* (рис. 7, кривая *2*). Монотонное незначительное увеличение σ_1 в полимерах ДМГД с добавками ФПК наблюдается в интервале концентраций ФПК от 0 до 20 мас. % (рис. 7, кривая *3*), затем величина σ_1 падает. Таким образом, влияние добавок ФПММА* и ФПК на величину σ_1 становится заметным только при их концентрации выше 20 мас. %.

В формирование механических свойств полимеров ДМГД с добавками ПММА* и его фуллеренсодержащих аналогов, по-видимому, значительный вклад вносят инертные макромолекулы полимерных добавок. Распределенные в объеме полимерного тела, они обеспечивают высокий уровень межмолекулярных взаимодействий сложноэфирных групп полимерных цепей и повышают жесткость материала, как следует из сравнения модулей упругости исходного и модифицированного сетчатого полимера.

Полимеры ДМГД с добавками ФПММА* и ФПК обладают иными релаксационными свойствами, чем исходный полимер. Об этом свидетельствуют вычисленные из термомеханических кривых значения их температуры стеклования и ширины перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Типичные термомеханические кривые ПДМГД с различным содержанием ФПММА* приведены на рис. 8. В табл. 6 даны значения T_c и ΔT_c для исследованных полимеров. Из приведенных данных следует, что эти параметры зависят от содержания в полимере добавок ФПММА* и ФПК. При температуре, близкой к T_c разветвленных сополимеров ФПММА* и ПММА*, т.е. полимерной составляющей ФПК, размораживается сегментальная подвижность макромолекул, не участвующих в полимериза-

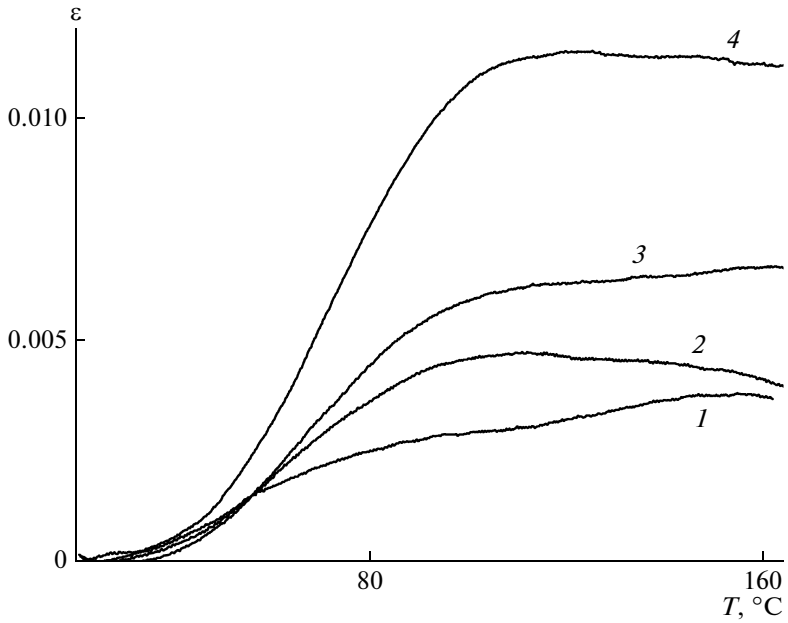


Рис. 8. Типичные термомеханические кривые ПДМГД с 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*) и 40 мас. % (*4*) ФПММА*. Нагрузка 300 г.

Таблица 6. Значения T_c и ΔT_c для ПДМГД с добавками ПММА*, ФПММА* и ФПК

Добавка	Содержание добавки, мас. %	T_c, °C	ΔT_c, °C
ПММА*	10	57.5	29.9
	20	60.8	44.5
	30	64.7	43.4
	40	70.0	46.0
ФПММА*	10	56.2	38.4
	20	66.2	51.7
	30	68.3	49.3
	40	73.7	47.4
ФПК	10	51.6	28.5
	20	44.0	29.6
	30	55.6	47.4

ции, и наблюдается локальный α-переход, ширина которого ΔT_c увеличивается с ростом содержания добавок в полимере (табл. 6). В стеклообразной матрице полимера ДМГД инертные макромолекулы ФПММА*, как и молекулы исходного ПММА*, образуют очаги с повышенной молекулярной подвижностью. Из сравнения величины T_c для ПДМГД с идентичными добавками ПММА* и ФПММА* следует, что ковалентно связанный с полимерными цепями C_{60} незначительно влияет на локальную температуру стеклования T_c. Она близка к значениям T_c, характерным для ПДМГД с добавками ПММА* того же состава. Расхождения в T_c при содержании добавок 20–40% составляют 3–5°C в сторону ее увеличения. Это указывает на незначительное повышение жесткости и снижение подвижности полимерной сетки при включении фуллерена в полимерные добавки.

В ПДМГД с добавками ФПК локальная T_c ниже на 6–17°C по сравнению с таковой в ПДМГД с добавками ПММА*. Это свидетельствует о более высокой сегментальной молекулярной подвижности цепей ПДМГД, полученного в присутствии ФПК. Повышенная подвижность, по-видимому, связана не только с меньшей конверсией связей C=C и наличием инертных макромолекул ПММА* с большим количеством концевых цепей, но и с присутствием фуллерена, который понижает уровень межмолекулярных взаимодействий полиметакрилатных цепей.

Макромолекулы вводимых добавок, как предполагалось ранее [23], образуют в полимерной сетке микрофазу. Ее наличие придает сеткам новый комплекс физико-химических свойств, связанных, прежде всего, с молекулярной подвижностью. Следует отметить, что в исследованном интервале температуры при нагрузках не более 300 г не происходит "размораживание" молекулярной подвижности самой полимерной сетки, состоящей из звеньев ДМГД.

О надмолекулярной структуре полимерной сетки и ее подвижности судили на основании результатов диффузионно-сорбционного зондирования ПДМГД с добавками ФПММА* и ФПК парами бензола. На рис. 9а видно, что скорость диффузии бензола в полимерную сетку уменьшается с увеличением содержания ФПММА* от 0 до 30 мас. %. Это может быть вызвано ростом плотности химической сшивки и плотности молекулярной упаковки вследствие заполнения свободного объема инертными молекулами ФПММА*. Для их набухания и растворения требуется значительное время, поскольку концевые цепи разветвленных макромолекул образуют области с более высокой плотностью, чем внутри макромолекул. Предельная сорбция достигает максимальных значений ~17% в ПДМГД с добавкой ФПММА*, равной 20 мас. %. При содержании в полимере 30 мас. % ФПММА* сорбция не достигает предельных значений, вероятно, в результате растворения и вымывания инертных макромолекул и их растворимых продуктов полимеризации. Процесс усиливается в полимере ДМГД, содержащем 40 мас. % ФПММА* (рис. 9а, кривая *б*). Этот результат подтверждает наличие в ПДМГД полимерного наполнителя – инертных макромолекул ФПММА* и согласуется с данными золь-гель-анализа.

На рис. 9б приведены кинетические кривые сорбции бензола полимерами ДМГД, полученными в присутствии ФПК. Видно, что сорбция паров бензола полимерами ДМГД, содержащими 10 и 30% ФПК, протекает с близкой скоростью, тогда как предельные значения сорбции значительно различаются и составляют соответственно ~15 и ~5%. Полимер ДМГД, содержащий 20% ФПК, демонстрирует более высокие скорости диффузии паров бензола. Однако, не достигнув предельных значений, величина S начинает падать в результате растворения инертной составляющей макромолекул ФПК.

Сравнивая кривые на рис. 9а и 9б, видим, что полимеры ДМГД, полученные в присутствии идентичных добавок ФПММА* и ФПК, имеют различные диффузионно-сорбционные свойства и характеризуются различной молекулярной подвижностью. Так, сорбция S паров бензола поли-

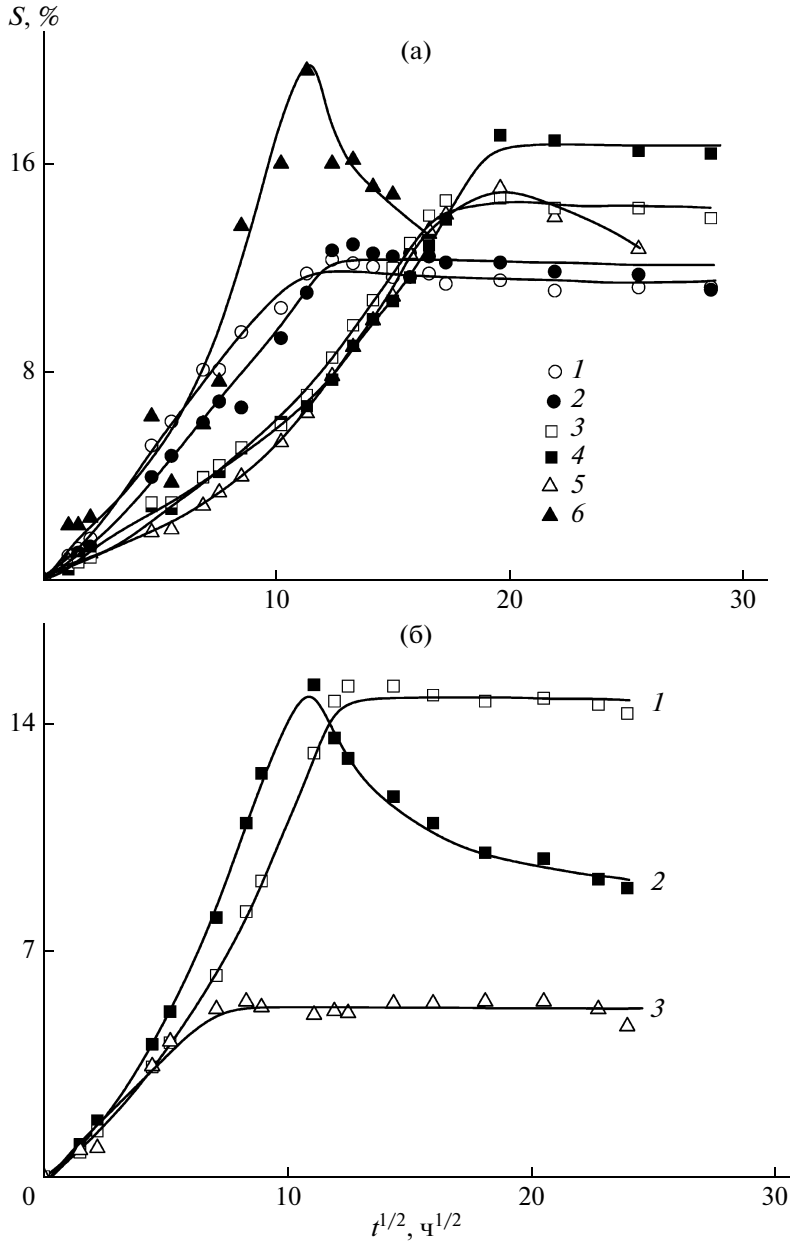


Рис. 9. Кинетика сорбции бензола полимерами ДМГД: а – с добавками 0 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 20 (*4*), 30 (*5*) и 40 мас. % (*6*) ФПММА*; б – с добавками 10 (*1*), 20 (*2*) и 30 мас. % (*3*) ФПК. $T = 20$°C.

мерами ДМГД, содержащими 10% ФПК и ФПММА*, при $t = 100$ ч равна ~11 и 6% соответственно. Сорбция S паров бензола полимерами ДМГД, полученными в присутствии 20% ФПК и ФПММА*, при $t = 100$ ч составляет ~14 и ~6% соответственно. Следовательно, полимерные цепи ПДМГД с добавками ФПК имеют более высокую молекулярную подвижность вследствие наличия в них свободного объема, обусловленного, прежде всего, низкой плотностью химической сшивки.

Разные диффузионно-сорбционные свойства показывают также ПДМГД, содержащие 30% ФПММА* и ФПК (рис. 9а, кривая *5* и рис. 9б, кривая *3*). При $t = 100$ ч значение S полимеров ДМГД с добавкой ФПК достигает предельного уровня, равного ~5%. Тогда как ПДМГД с ФПММА* продолжает поглощать пары бензола с достаточно высокой скоростью; при достижении 400 ч значение S начинает падать.

Снижение сорбции, наблюдаемое в полимерах ДМГД с добавками 30 и 40% ФПММА*, сопро-

вождается их механическим разрушением. Между тем уменьшение сорбции, характерное для полимера ДМГД с добавкой 20% ФПК, не приводит к понижению прочности; полимер сохраняет свою целостность, несмотря на появление микротрещин. Не разрушается и полимер ДМГД с 30%-ной добавкой ФПК в отличие от полимера ДМГД с идентичной добавкой ФПММА*.

Таким образом, в работе получены ПММА разветвленного строения с разным типом связывания фуллерена. Контролируемая передатчиком цепи радикальная сополимеризация ММА с диметакрилатом в растворе, содержащем фуллерен, позволяет получать разветвленные полиметакрилаты с ковалентно связанным фуллереном в одну стадию. Разветвленная архитектура макромолекул возникает, главным образом, в результате участия в реакции сополимеризации "подвешенных" связей C=C диметакрилата, а присоединение фуллерена – вследствие взаимодействия полимерных радикалов и кратных связей C_{60}, обрыва радикалов полимера на радикалах алкилзамещенных производных $C_{60,}$ а также обрыва путем взаимодействия полимер-фуллереновых радикалов. В результате обрыва полимерных цепей на нескольких центрах фуллерена усложняется архитектура сополимера за счет появления макромолекул звездообразного строения. Условия синтеза – соотношение реагентов, разбавление, концентрация инициатора и фуллерена определяют топологию, степень разветвления и физико-химические свойства образующихся сополимеров. При этом решающее значение имеет соотношение разветвитель : передатчик цепи. Между тем увеличение концентрации фуллерена в реакционной смеси и, соответственно, возрастание вклада многочисленных реакций фуллерена с полимерными радикалами может существенно отразиться на архитектуре и свойствах получаемых сополимеров. Формирование разветвленных полиметакрилатов с нековалентно связанным фуллереном протекает в две стадии: первая включает синтез исходного разветвленного ПММА* с заданной топологической структурой и свойствами, а вторая – получение фуллерен-полимерного композита. Это позволяет сохранять топологическую структуру исходного ПММА* и вводить большие количества фуллерена без изменения его электронной структуры и физических свойств. Предложен способ функционализации фуллереном сетчатых полидиметакрилатов путем трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов в присутствии фуллеренсодержащих разветвленных полиметакрилатов. Структурно-физические свойства образующихся полимерных сеток зависят от строения фуллеренсодержащих разветвленных полиметакрилатов и их концентрации в реакционной смеси.

Авторы выражают благодарность Е.О. Перепелициной за проведение хроматографических анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1572.
2. *Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Кузнецов С.И., Ионова И.А., Колесов С.В., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 418.
3. *Резников В.А., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 229.
4. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещенова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
5. *Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Волохова Д.М., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 289.
6. *Гинзбург Е.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
7. *Евлампиева Н.П., Дмитриева Т.С., Меленевская Е.Ю., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 447.
8. *Королев Г.В., Могилевич М.М.* Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб.: Химиздат, 2006.
9. *O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
10. *Курмаз С.В., Пыряев А.Н.* // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 7. С. 1179.
11. *Nierengarten J.F.* // Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures. 2009. V. 13. P. 229.
12. *Волкова Н.Н., Сумманен Е.Н., Смирнов Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 2003. № 10. С. 1659.
13. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
14. *Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л., Ожиганов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 10. С. 1758.
15. *Курмаз С.В., Ожиганов В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 5. С. 864.
16. *Ford W.T., Nishioka T., McCleskey S.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2413.

17. *Ford W.T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J., Kutner W., Noworyta K.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 17. P. 6257.

18. *Ford W.T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J.* // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 18. P. 5780.

19. *Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М.* Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992.

20. *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.

21. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. Р. 455.

22. *Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Oloffson G., Smith A.L., Ruoff R.S.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1339.

23. *Курмаз С.В., Ожиганов В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 7. С. 1167.

24. *Tarasova E., Aseyev V., Fillipov A., Heikki T.* // Polymer. 2007. V. 48. № 15. P. 4503.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 410–415

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539.3:546.212

ПРОИСХОЖДЕНИЕ "ХОЛОДНЫХ" МОЛЕКУЛ ВОДЫ В СОСТАВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2011 г. Л. С. Зархин, Л. И. Маневич

Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4

Поступила в редакцию 12.04.2010 г.
Принята в печать 12.08.2010 г.

Высказана гипотеза о существовании связи между происхождением "холодных" (~53 K) молекул воды, выбрасываемых растущей трещиной, и низкой (~123 K) температурой растянутых и, вследствие этого, термоупруго охлажденных полимерных цепей, разрываемых в ее вершине. Предложен механизм образования "холодных" молекул воды, связанный с их "мягкой" десорбцией в результате механического воздействия возникающей после разрыва основной цепи и распространяющейся вдоль нее волны разгрузки на термоупруго охлажденные боковые группы с адсорбированными охлажденными молекулами воды.

В настоящее время в физике механического разрушения полимеров известны два нетривиальных экспериментальных факта, полученных разными физическими методами, которые, по-видимому, связаны друг с другом и поэтому требуют совместного рассмотрения. Первый факт относится к исследованию состава и энергетики низкомолекулярных продуктов механического разрушения масс-спектрометрическим методом [1, 2]. Второй – к мониторингу локальных температурных изменений в микрообласти, расположенной на пути движения растущей магистральной трещины, с помощью термопары [3, 4].

Можно предположить, что состав и энергетика низкомолекулярных продуктов, вылетающих из растущей трещины, определяются процессами механодеструкции и механодесорбции, связанными с актами разрыва растянутых полимерных цепей в вершине трещины и с десорбцией летучих продуктов со свежеобразованной поверхности разрушения. Скорость этих процессов может зависеть от температуры растянутой полимерной цепи (как непосредственно перед ее разрывом, так и после), а скорость десорбции со свежеобразованной поверхности разрушения – от ее температуры.

Ранее нами с помощью масс-спектрометрического метода было обнаружено, что в момент рассечения образца из ПММА магистральной трещиной происходит выброс быстрых ("горячих") молекул ММА и воды. Кинетическая энергия поступательного движения самых быстрых молекул ММА составляла 0.70 эВ, а самых быстрых молекул воды 0.23 эВ [1]. Однако использованный в цитируемой работе способ регистрации масс-спектров вылетевших из трещины летучих продуктов позволял производить их мониторинг лишь в течение небольшого временного интервала (от 0 до ~200 мкс) с момента разрыва образца. Это обстоятельство не позволяло исследовать масс-спектры на больших временах пролета, то есть масс-спектры медленных ("холодных") молекул. В работе [2] использовали другой способ регистрации, при помощи которого был произведен мониторинг масс-спектров в гораздо более широком диапазоне времени пролета (от 0 до ~1000 мкс). Это позволило исследовать как быстрые ("горячие"), так и медленные ("холодные") низкомолекулярные продукты механического разрушения.

Важным результатом этой работы было обнаружение большого количества медленных ("холодных") молекул воды, трансляционная температура которых 53 ± 5 K.

Можно предположить, что между "холодными" молекулами воды, выбрасываемыми из растущей трещины, и обнаруженным Риттэлем на ПММА в работе [4] глубоким (до –150°C) термоупругим охлаждением растянутых полимерных цепей в вершине трещины, рассекающей образец, существует связь.

Рассмотрению этого вопроса и посвящена данная работа.

E-mail: lmanev@center.chph.ras.ru (Маневич Леонид Исакович).

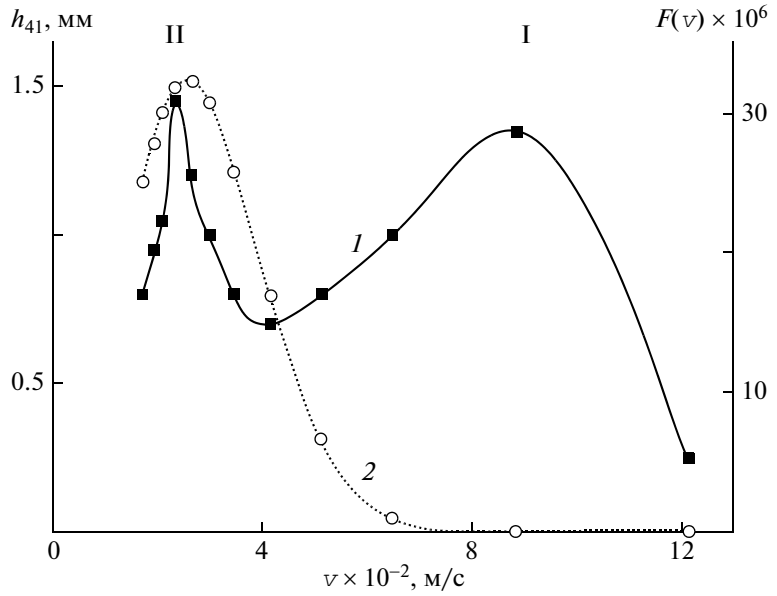


Рис. 1. Распределение по скоростям молекул ММА, эмиттированных из субзвуковой трещины (*1*), и максвелловское распределение по скоростям молекул ММА, температура которых равна температуре свежеобразованной поверхности разрушения 400 K (*2*).

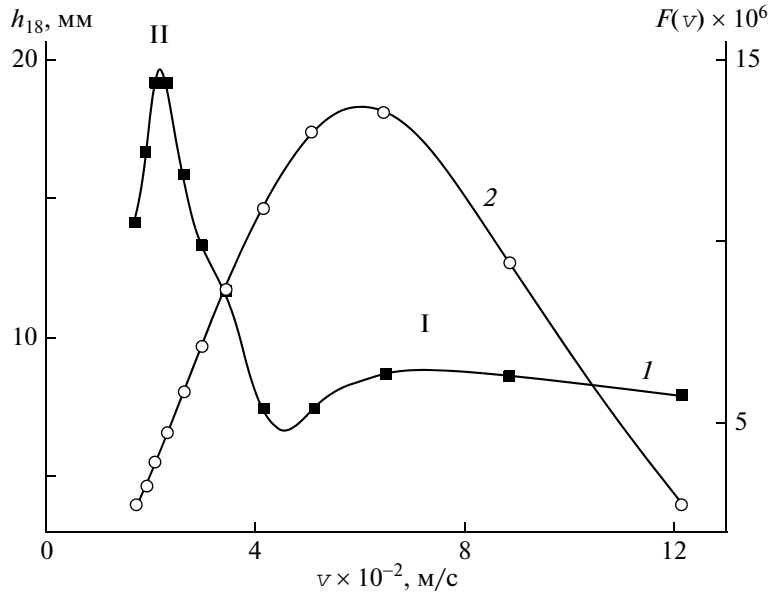


Рис. 2. Распределение по скоростям молекул воды, эмиттированных из зоны механического разрушения ПММА (*1*), и максвелловское распределение по скоростям молекул воды, температура которых равна температуре свежеобразованной поверхности разрушения 400 K (*2*).

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПММА

В результате масс-спектрометрического мониторинга состава и измерения скорости поступательного движения низкомолекулярных продуктов, выброшенных из растущей трещины, установлено, что летучими продуктами механического разрушения ПММА являются ММА и вода [2]. Мониторинг масс-спектров производили в диапазоне времени пролета молекул от 0 до ~1000 мкс. Из полученных распределений молекул ММА и воды по времени пролета вычисляли их распределение по скоростям поступательного движения. Распределение молекул ММА и воды по скоростям имеет бимодальный характер (рис. 1 и 2).

В бимодальном распределении молекул ММА по скоростям (рис. 1) высокоскоростной пик I соответствует быстрым ("горячим") низкомолекулярным продуктам механодеструкции ПММА, трансляционная температура которых равна 4885 ± 750 K, а кинетическая энергия поступательного движения 0.16–0.70 эВ (0.41 эВ по максимуму). Низкоскоростной пик II относится к значительно более "холодным" молекулам ММА, имеющим кинетическую энергию поступательного движения 0.016–0.060 эВ и трансляционную температуру 325 ± 15 K, которая близка к температуре свежеобразованной поверхности разрушения (~400 K) [5].

Распределение по скоростям молекул воды также является бимодальным (рис. 2). Высокоскоростной максимум I соответствует быстрым ("горячим") молекулам воды, кинетическая энергия поступательного движения которых 0.040–0.074 эВ (0.055 эВ по максимуму), а трансляционная температура равна 605 ± 180 K. Пик II относится к очень "холодным" молекулам воды, кинетическая энергия поступательного движения которых 0.003–0.011 эВ, а трансляционная температура 53 ± 5 K, т.е. значительно ниже температуры свежеобразованной поверхности разрушения (~400 K) [5] и даже комнатной температуры (293 K) образца.

Бимодальность распределений молекул ММА и воды по скоростям связана, по-видимому, с различным происхождением молекул, относящихся к разным пикам (максимумам).

Сопоставляя рис. 1 и 2 следует отметить тот неожиданный факт, что количество молекул воды примерно на порядок превосходит количество молекул ММА, хотя обычно не превышает 0.5–0.6 мас. %, т.е. на 30 мономерных звеньев полимерной цепи приходится всего одна молекула воды. Таким образом, относительное содержание молекул воды и ММА, вылетевших из трещины, более чем на два порядка превышает относительное содержание молекул воды и мономерных звеньев в самом полимере.

ТЕРМОУПРУГОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ РАСТЯНУТОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПММА

В работе [6] исследовали кинетику избыточного инфракрасного излучения, испускаемого областью малого размера, расположенной на пути движения магистральной трещины, рассекающей пленочный образец из ПММА. Обнаружено, что локальному разогреву, сопровождающему разрывы полимерных цепей в вершине магистральной трещины, рассекающей образец ПММА, предшествует стадия локального термоупругого охлаждения полимера. Но о величине охлаждения ничего не сообщалось. Количественное определение локальной температуры было произведено в работах Риттэля [3, 4]. Температуру измеряли термопарой, спай которой (диаметром ~130 мкм) был помещен в объеме образца ПММА на пути движения трещины, распространяющейся со скоростью ~300 м/с. Наиболее сильное термоупругое охлаждение полимерных цепей (до −150°C [4]) наблюдали при их максимальном растяжении в течение $\sim 2 \times 10^{-6}$ с непосредственно перед разрывом образца.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ "ГОРЯЧИХ" И "ХОЛОДНЫХ" МОЛЕКУЛ ММА И ВОДЫ

На основании изложенных выше экспериментальных данных можно предложить следующий механизм образования "горячих" и "холодных" молекул воды.

Рост трещины происходит путем разрыва тяжей в ее вершине. Следовательно, необходимо понять происхождение воды в тяжах и ее состояние на момент их разрыва.

Сначала рассмотрим, какие локальные изменения структуры полимера происходят при нагружении образца с концентратором напряжения в виде надреза.

Как только максимальное растягивающее напряжение в вершине надреза достигает предела текучести, в этой микрообласти возникает пластическая деформация материала, частично разгружающая примыкающие слои полимерной матрицы. Пластическая деформация протекает в тонком (толщиной менее 1 мкм) слое перед вершиной надреза. При этом, фактически, происходит быстрый структурный переход полимерного материала из изотропного состояния в анизотропное. Образуется так называемый "крейз", имеющий форму узкой трещины, стороны которой соединены отдельными тяжами, имеющими анизотропную структуру, состоящую из вытянутых цепей, и разделенными пустотой.

Под нагрузкой крейз растет, т.е. его размеры увеличиваются. В основе этого процесса лежит продолжающаяся пластическая деформация, приводящая к дальнейшей вытяжке тяжей вплоть до ее максимальной величины (4–8-кратной для ПММА). Пластическая деформация тяжа прекращается, как только количество вытянутых цепей оказывается достаточным, чтобы нести увеличивающуюся нагрузку.

На стадии пластического деформирования молекулы окклюдированной в тяжах воды участвуют как в изотропном диффузионном движении, так и в направленном массопереносе из-за пластического течения различных участков полимерных цепей вдоль тяжей. В этих условиях молекулы воды распределены в объеме тяжа в среднем равномерно и с низкой плотностью.

После стадии пластического деформирования (вытяжки) тяжей наступает стадия их упругого растяжения, завершающаяся разрывом. На этой стадии происходит глубокое (до –150°C [4]) охлаждение растягиваемых полимерных цепей, связанное с внутримолекулярной термоупругостью деформируемых валентных углов и связей C–C основной цепи.

Однако из-за разницы длины растягиваемых цепей в каждый момент времени они несут на себе разную нагрузку и, следовательно, по-своему охлаждаются (в результате проявления внутримолекулярной термоупругости). Самые короткие из вытянутых цепей первыми воспринимают нагрузку и начинают растягиваться и термоупруго охлаждаться. Понижение температуры тяжей приводит к уменьшению скорости (коэффициента) диффузии молекул воды, в частности, за счет увеличения времени их “оседлой жизни” на центрах адсорбции (группах C=O).

При понижении температуры растягиваемого участка цепи ниже 0°C адсорбированные на нем молекулы воды полностью теряют трансляционную подвижность (иммобилизуются).

По мере дальнейшего растяжения и все более глубокого термоупругого охлаждения тяжей диффузионная подвижность молекул воды в них полностью подавляется. Это обстоятельство делает также невозможным дальнейшее поступление молекул воды внутрь тяжей из окружающей крейз изотропной полимерной матрицы. Таким образом, растянутые тяжи оказываются “наполненными” замерзшей водой в виде намороженных на растянутые цепи ассоциатов (кластеров) льда и изолированными от диффузии воды извне.

Перераспределение молекул воды между растянутыми тяжами крейза и окружающей полимерной матрицей столь значительно, что, согласно описанным выше экспериментальным данным, концентрация молекул воды, иммобилизованных на растянутых участках полимерных цепей в тяжах, на два порядка превышает среднюю концентрацию воды, окклюдированной в полимере до его нагружения. Значит, к моменту разрыва тяжей бóльшая часть воды из окружающей матрицы сконцентрирована в конце крейза (или вершине трещины).

Можно полагать, что описанный процесс “поставки” воды в вершину трещины в ПММА имеет непосредственное отношение к эффекту Ребиндера.

Последующие рассуждения будут основаны на том предположении, что “горячие” молекулы воды и “горячие” молекулы ММА имеют общее происхождение, поскольку и те и другие образуются в момент разрыва растянутой цепи непосредственно в месте разрыва. Разрыв цепи происходит не по одной связи C–C, а сразу по нескольким соседним удлиненным связям C–C, входящим в альтернированный фрагмент растянутого участка цепи, т.е. фактически имеет место групповой разрыв. Иными словами, разрывается не одна связь, а целый фрагмент, включающий в себя несколько мономерных звеньев.

Групповому разрыву цепи предшествует структурный переход перерастянутого участка цепи в так называемое альтернированное состояние [7, 8]. При таком переходе последовательность равномерно растянутых связей скачком превращается в последовательность, в которой перерастянутые связи строго чередуются с нерастянутыми, т.е. последовательность равномерно расположенных вдоль цепи атомов превращается в последовательность пар атомов, соединенных удлиненными связями. Механизм такого структурного перехода в растягиваемой полимерной цепи связан с подробно рассмотренным в работах [7, 8] превращением эффективного (для каждого внутреннего атома C основной цепи) потенциала из одноямного в двухъямный. Дальнейшее растяжение полимерной цепи, находящейся уже в альтернированном состоянии, завершается практически синхронным разрывом перерастянутых связей и образованием низкомолекулярных продуктов, содержащих по паре атомов C основной цепи. Количество образовавшихся низкомолекулярных продуктов составляет несколько молекул на одну разорванную цепь.

Из того факта, что “горячих” молекул воды на порядок больше, чем “горячих” молекул ММА, следует, что мономерные звенья в месте разрыва присутствуют, по-видимому, в виде комплексов с ассоциатами (кластерами) льда. Причем каждый ассоциат (кластер) льда содержит примерно десять молекул воды. При разрыве освобождается сразу несколько соседних мономерных звеньев в виде комплексов с ассоциатами (кластерами) льда.

Образовавшиеся в момент разрыва свободные мономерные звенья являются бирадикалами, которые сразу же изомеризуются, превращаясь в молекулы ММА. На первой стадии этого процесса (эндотермической) происходит растяжение σ-связей полимерной цепи, завершающееся их разрывом и образованием короткоживущего растянутого бирадикала. На второй стадии (экзотермической) растянутая связь C–C бирадикала сокращается и образуется одна π-связь. В результате этого выделяется энергия порядка несколько электронвольт. Часть этой энергии преобразуется сначала в колебательную энергию двух атомов C, связанных двойной связью, которая затем перераспределяется по всем атомам комплекса $[MMA:(H_2O)_n]^*$. Полученный избыток колебательной энергии приводит к распаду возбужденного комплекса на отдельные возбужденные молекулы $[MMA:(H_2O)_n]^* \rightarrow [MMA]^* + n[H_2O]^*$.

Энергия возбуждения молекулы состоит из трех компонент: энергии колебаний ее атомов, энергии вращения и энергии поступательного движения всей молекулы (как единого целого).

В экспериментальных работах [1, 2] измеряли только скорость поступательного движения молекул ММА и воды, образовавшихся при разрыве образца (в форме гантели) из ПММА. Зная массу и скорость молекулы, вычисляли кинетическую энергию ее поступательного движения и трансляционную температуру.

Энергию колебательного возбуждения образующихся при разрыве образца из ПММА низкомолекулярных продуктов определяли теоретически. При помощи компьютерного моделирования исследовали растяжение полимерной цепи вплоть до ее разрыва (использовали метод молекулярной динамики). Объектом исследования была изолированная одномерная цепочка одинаковых атомов, связанных потенциалом Морзе [7]. Обнаружено, что колебательная энергия образующихся при разрыве цепи свободных фрагментов чрезвычайно велика и достигает нескольких электронвольт.

Рассмотрим теперь происхождение "холодных" молекул воды.

Сам факт наличия наряду с "горячими" еще и очень "холодных" молекул воды указывает на то, что на растянутом участке цепи ассоциаты (кластеры) льда находятся не только в месте будущего разрыва, но и в других местах, возможно даже удаленных от него.

Из представленного на рис. 2 бимодального распределения молекул воды по скоростям следует, что "холодных" молекул примерно в два раза больше, чем "горячих". Это означает, что в месте разрыва молекул воды находится примерно в 2 раза меньше, чем во всей остальной части разрываемой цепи. Можно предположить, что к моменту разрыва и в других местах растянутого участка цепи молекулы воды адсорбированы не поодиночке, а в виде таких же ассоциатов (кластеров) льда.

Сразу после разрыва сильно растянутой (термоупруго охлажденной) цепи по обе стороны от места разрыва формируются и распространяются вдоль нее волны разгрузки.

Во фронте волны разгрузки упругая (потенциальная) энергия, запасенная в (виде) деформации валентных углов и химических связей C–C растянутой основной цепи, превращается в кинетическую энергию колебательного движения атомов. Часть энергии колебаний атомов основной цепи передается атомам боковых групп. Некоторая доля энергии колебаний атомов группы C=O передается адсорбированным на ней молекулам воды, из которых состоит ассоциат (кластер) льда. Однако этой энергии, скорее всего, хватает лишь на разрыв водородных связей и на десорбцию "холодных" молекул воды, но недостаточно для их значительного нагрева.

Основанием для такого вывода является тот экспериментальный факт, что трансляционная температура "холодных" молекул воды составляет всего ~53 K.

Возможно, трансляционная температура "холодных" молекул воды примерно равна колебательной температуре адсорбента (в данном случае адсорбентом является группа C=O, связанная с термоупруго охлажденным растянутым участком полимерной цепи перед его разрывом). Это означает, что термоупругое охлаждение растянутой цепи к моменту ее разрыва достигает температуры –220, а не –150°C, как следует из термопарных измерений [4].

Столь низкая температура "холодных" молекул воды указывает также на то, что десорбция намерзших на растянутую цепь молекул воды под действием волны разгрузки действительно происходит очень "мягко" без значительного нагрева.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что образование "холодных" молекул воды при механическом разрушении образца из ПММА происходит в результате ряда следующих событий.

Появление в объеме нагруженного тяжа отдельных сильно растянутых, а значит, термоупруго охлажденных участков полимерных цепей приводит к замораживанию молекул воды, адсорбирующихся на боковых группах C=O. Таким образом, происходит локальная иммобилизация молекул воды. Результатом этой потери подвижности является уменьшение концентрации окклюдированной воды в ненагруженной (или слабо нагруженной) части тяжа и увеличение ее концентрации на отдельных сильно растянутых участках полимерных цепей.

По мере дальнейшего растяжения и все более глубокого термоупругого охлаждения тяжей диффузионное движение молекул воды в них полностью прекращается. Дальнейшее поступление молекул воды внутрь тяжей из окружающей крейз изотропной полимерной матрицы становится невозможным. Растянутые тяжи оказываются "наполненными" замерзшей водой и изолированными от диффузии воды извне. Перераспределение воды между окружающей полимерной матрицей и тяжами крейза столь значительно, что концентрация молекул воды, иммобилизованных на растянутых полимерных цепях в тяжах, на два порядка превышает среднюю концентрацию воды, окклюдированной в исходном ненагруженном полимере (до его нагружения).

Иммобилизованные на растянутом участке полимерной цепи молекулы воды распределены

вдоль него, по-видимому, не поодиночке, а в виде ассоциатов (кластеров) льда, содержащих примерно по десять молекул воды на одну группу C=O. Место будущего разрыва представляет собой фрагмент растянутого участка цепи длиной в несколько мономерных звеньев, находящийся в альтернированном состоянии. Все мономерные звенья в фрагменте содержат комплексы группы C=O с ассоциатом (кластером) льда. При разрыве образуется сразу несколько молекул ММА в виде комплексов с ассоциатами (кластерами) льда. Эти комплексы обладают избыточной колебательной энергией, что приводит к их распаду с образованием возбужденных молекул ММА и воды, которые можно обнаружить экспериментально в виде пиков “горячих” молекул ММА и воды.

После разрыва цепи в обе стороны от места разрыва вдоль нее распространяются волны разгрузки. На фронте волны разгрузки упругая энергия, запасенная в растянутой цепи, превращается в кинетическую энергию колебательного движения атомов. Часть колебательной энергии атомов основной цепи передается атомам боковых групп и, в частности, связанным с ними молекулам воды, входящих в ассоциат (кластер) льда. Однако этой энергии хватает лишь на разрыв водородных связей, но ее недостаточно для колебательного возбуждения десорбированных молекул воды. В результате происходит лишь распад ассоциата льда с образованием отдельных “холодных” молекул воды, которые и обнаружены в эксперименте в виде отдельного интенсивного пика II (рис. 2).

Тот факт, что температура “холодных” молекул воды равна ~53 K (−220°C), т.е. на ~70°C ниже температуры разорванной полимерной цепи – 123 K (−150°C), указывает на то, что последнее значение температуры завышено. Возможной причиной завышения температуры разрываемых цепей является значительное (на два порядка) превышение размера термопары (диаметр спая 130 мкм) по сравнению с размером термоупруго охлажденной зоны (размер вершины трещины порядка 1 мкм). В результате столь значительной разницы размеров в работах [3, 4] спаем термопары измеряли не истинную температуру вершины трещины, а некоторую усредненную температуру, промежуточную между, по-видимому, очень низкой температурой вершины трещины и температурой окружающей ее полимерной матрицы, равной 20°C (293 K).

Кроме того, значение температуры “холодных” молекул воды 53 K может также быть несколько завышенным, так как оно определяется величиной избыточной колебательной энергии, которую адсорбированная молекула воды получила от волны разгрузки. Из этого следует, что истинная температура растянутого участка полимерной цепи непосредственно перед ее разрывом может быть даже ниже 53 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Enikolopian N.S., Zarkhin L.S., Prut E.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2291.
2. *Зархин Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1833.
3. *Rittel D.* // Int. J. Solids Struct. 1998. V. 35. № 22. P. 2959.
4. *Rittel D.* // Int. J. Fracture. 1999. V. 99. P. 199.
5. *Зархин Л. С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 692.
6. *Fuller K.N.G., Fox P.G., Field J.E.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1975. V. 341. P. 537.
7. *Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С 644.
8. *Астахова Т. Ю., Виноградов Г.Я., Дмитриева В.А., Зархин Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1862.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 416–425

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ[1]

© 2011 г. Л. В. Жеренкова*, П. В. Комаров**

**Тверской государственный университет*
170002 Тверь, Садовый пер., 35

***Учреждение Российской академии наук*
Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 08.06.2010 г.
Принята в печать 23.08.2010 г.

Теоретически исследованы структурные свойства полимерсодержащей ионной жидкости в условиях хорошей растворимости гибкоцепного полимера. Рассмотрели две системы, в одной из которых растворимость полимера обусловлена наличием специфического взаимодействия между полимерными цепями и катионами растворителя, в другой – между полимером и анионами растворителя. Рассчитаны зависимость структурных характеристик раствора от концентрации полимера и энергии притяжения между полимерными цепями и ионами растворителя. В полуразбавленном полимерном растворе возникают крупномасштабные корреляции полимерных цепей со степенной зависимостью характерного масштаба упорядочения от плотности полимера. Исследуются условия, при которых наряду с типичным для чистой ионной жидкости промежуточным упорядочением возникает дальнее упорядочение катионов и анионов растворителя при добавлении в ионную жидкость полимера.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больший научный и практический интерес представляют системы, являющиеся комбинациями макромолекул с ионными жидкостями (**ИЖ**) в различных пропорциях [1–6]. При этом и для теоретического исследования и для прикладных целей привлекателен весь диапазон соотношения ИЖ и полимера – от систем, в которых ИЖ является растворителем, до систем, в которых ИЖ используется как добавка.

Известно, что ИЖ, благодаря гибкости молекулярного дизайна, способны растворять даже плохо растворимые макромолекулы, в частности биополимеры [2]. Потенциальная возможность получения около миллиона бинарных и 10^{18} трехкомпонентных ИЖ позволяет оптимизировать необходимые свойства растворителей. В настоящее время ИЖ рассматриваются как “зеленая” альтернатива использующимся в производстве органическим растворителям из-за низкой летучести, сокращающей выбросы в окружающую среду [7]. ИЖ часто используются в качестве среды, в которой полимер растворяется для дальнейших химических преобразований, а также для различных видов полимеризации [8]. К настоящему времени эта область практического использования ИЖ является одной из самых перспективных.

В качестве добавок ИЖ активно используются при разработке новых функциональных полимерных материалов [1]. С помощью ИЖ возможна направленная модификация свойств полимеров: они пластифицируют ПММА, влияют на порообразование и электропроводность в процессе создания функциональных полимерных материалов (мезопористых кремнийсодержащих гелей, твердых и гелевых электролитов, электропроводящих пленок, координационных полимеров, макропористых мембран, светоиспускающих элементов).

Данная работа выполнена в рамках продолжающегося теоретического исследования закономерностей структурообразования в полимерсодержащих ИЖ [9, 10]. Структурные свойства системы изучаются на базе теории интегральных уравнений, или метода Polymer Reference Interaction Site Model (**PRISM**), который ранее успешно использовали для исследования полимерных систем, в частности полиэлектролитных растворов [11–13]. Основной целью работы является описа-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00030-а).

E-mail: zherenkova@mail.ru (Жеренкова Любовь Витальевна).

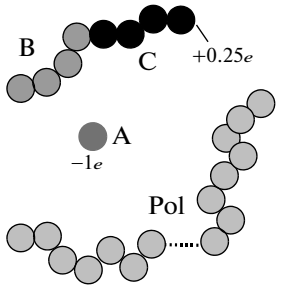
ние структурных особенностей системы в условиях хорошей растворимости гибкоцепного полимера в ИЖ. Необходимо отметить, что теоретическое изучение полимерсодержащей ИЖ встречает известные трудности, связанные с тем, что в данном случае растворитель (ИЖ) должен учитываться явно. Так, при исследовании водных растворов полиэлектролитов растворитель может учитываться неявно, что позволяет создать развитую теорию этих систем на базе различных теоретических методов и подходов. Многокомпонентность системы ИЖ + полимер с точки зрения теоретического представления (это четыре компонента как минимум: анионы, полярные и неполярные группы катиона, полимер), наличие электростатических взаимодействий, полимерный и другие факторы усложняют рассмотрение такой системы даже при использовании примитивных моделей. Это объясняет тот факт, что до публикации наших работ [9, 10] отсутствовали другие теоретические исследования (включая компьютерное моделирование), направленные на изучение структурообразования в полимерсодержащих ИЖ. Известно несколько работ, связанных с изучением растворимости макромолекул в ИЖ [14], но в подобных исследованиях используются значительные упрощения при рассмотрении системы, недопустимые при изучении структурообразования.

Таким образом, метод PRISM является одним из немногих теоретических подходов, позволяющих преодолеть трудности, связанные с изучением системы ИЖ + макромолекулы. Однако при его использовании степень детализации строения катионов и анионов низкая. В данной работе использована простая модель ИЖ с большой степенью огрубления, которая, тем не менее, учитывает основные особенности строения молекул ИЖ, влияющие на структурные свойства этих соединений, и является адекватной при изучении процессов структурообразования в ИЖ [15].

Исследование направлено на установление закономерностей структурообразования в полимерсодержащей ИЖ в условиях хорошей растворимости полимера. Растворимость полимера в ИЖ может быть обусловлена его специфическими взаимодействиями либо с гетероциклической системой катиона, либо с анионами ИЖ. В данной работе рассматриваются оба случая. В одной системе предполагается наличие притяжения между полимером и анионами ИЖ, в другой – между полимером и катионами ИЖ.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Ниже схематически представлена модель полимерсодержащей ИЖ.



(A – анионы; B – незаряженные мономеры катиона; C – катионные мономеры, несущие заряд; Pol – полимер.)

Катион ИЖ состоит из полярной группы, где сосредоточен электростатический заряд, и неполярного катионного хвоста. Моделью катиона является линейная молекула с незаряженными сферическими силовыми центрами $N_B = 4$ (компонент B, или катионный хвост) и заряженными центрами $N_C = 4$ (компонент C). Силовые центры молекул будем называть мономерами. Анионы имеют практически сферическую форму и моделируются заряженными мономерами диаметра σ (компонент A). Все мономеры катиона также имеют диаметр σ, который используется как единица длины. Катион моделируется гауссовой цепью. Отметим, что четыре заряженных катионных мономера моделируют не линейную часть реальной молекулы, а катионное кольцо и заряженные прилегающие группы алкильного хвоста. Такая степень огрубления при описании структуры катиона допускает использование гауссова распределения мономеров внутри цепи. Анион несет заряд $-1.0e$, где e является элементарным зарядом, а каждый из четырех заряженных мономеров катиона имеет заряд $0.25e$. Выбранная модель базируется на разработанной в рамках многомасштабного моделирования модели ИЖ с гетероциклическими катионами [16, 17].

Полимер (компонент Pol) представлен гауссовой цепью с равномерно распределенными по ее длине ($N_{Pol} = 800$) сферическими силовыми центрами диаметра σ. В работе [9] было показано, что при рассматриваемых условиях не происходит значительных конформационных изменений полимерной цепи, и допущение о гауссовом распределении мономеров внутри цепи является приемлемым. Многолетние исследования полиэлектролитных растворов на основе самосогласованного варианта метода PRISM, учитывающего конформационные изменения полимерных цепей, показали, что незначительные изменения конформации цепи не влияют на характеристики дальнего упорядочения в полуразбавленном растворе [18, 19]. Длину полимерной цепи выбирали с учетом установленного факта [10], что для получения общих закономерностей структурообразования в полимерсодержащей ИЖ необходимо рассматривать цепи, размер которых превышает

приблизительно три корреляционные длины чистой ИЖ. Корреляционная длина оценивается как двойной размер катиона растворителя [20, 21], что для рассматриваемой модели составляет ≈5.6σ, и может незначительно (примерно на размер одного мономера) превышать эту величину [15]. Таким образом, минимальный размер гауссовой полимерной цепи составляет ≈20σ, а ее длина должна быть не менее ≈400σ.

Суммарная среднечисленная плотность системы ρ фиксирована и равна $0.63\sigma^{-3}$. Оценку плотности проводили на основе данных, представленных для модельной ИЖ [22]. Независимые оценки плотности были получены нами на основе расчета методом молекулярной динамики для аналогичной используемой в настоящей работе модели ИЖ.

Таким образом, в отсутствие полимерной добавки при соблюдении условия электронейтральности $\rho_B = 0.28$, $\rho_C = 0.28$, $\rho_A = 0.07$. При заданной длине полимерной цепи изменялась среднечисленная плотность полимера ρ_{Pol}, а плотность остальных компонентов системы пересчитывали так, чтобы суммарная среднечисленная плотность не менялась. Все расчеты проводили при постоянной температуре 350 K.

Парный потенциал взаимодействия $u_{\alpha\beta}$ между двумя произвольными силовыми центрами α и β записывается следующим образом:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \le \sigma \\ \dfrac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{diel} r}, & r > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

Здесь q – заряд силового центра, ε_{diel} – диэлектрическая проницаемость. Поскольку все компоненты системы вводятся явно, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{diel} = 1$. Для описания притяжения между полимерными цепями и ионами ИЖ использовали короткодействующий потенциал Юкавы:

$$u^{attr}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \le \sigma \\ -\dfrac{\varepsilon^{attr}\sigma}{r}\exp(-(r-\sigma)/\sigma), & \sigma < r \le 5\sigma \\ 0, & r > 5\sigma \end{cases} \quad (2)$$

Необходимо подробнее обосновать выбор потенциалов взаимодействия в системе.

Известно, что для короткой и средней длины катионного хвоста (менее 7–8 атомов углерода) в ИЖ доминируют электростатические взаимодействия, поэтому дисперсионные в данной работе не учитываются. Исключение составляет взаимодействие между полимерными цепями и анионами растворителя. Формула (2) описывает специфическое взаимодействие между этими компонентами, природа которого может быть различна [2, 23, 24]. Например, для ИЖ характерно образование водородных связей растворенных молекул с ионами растворителя, а водородные связи описываются именно короткодействующим потенциалом взаимодействия. Для описания взаимодействия полимер–растворитель был выбран потенциал Юкавы, поскольку при его использовании имеется больше возможностей для гибкого варьирования силы и диапазона взаимодействия, чем при использовании потенциала Леннарда–Джонса, особенно в случае растворения полимерных молекул [25]. Потенциал Юкавы часто применяют для широкого диапазона веществ в физике жидкостей, так как он может описывать разные взаимодействия при изменении его параметров.

В большинстве случаев специфическое взаимодействие между полимерными цепями и катионами ИЖ является результатом ассоциативной связи между макромолекулой и одним из мономеров заряженной катионной группы. В используемой модели вводится притяжение между цепью и каждым заряженным мономером катиона, что позволяет уменьшить общее число компонентов системы с пяти до четырех. Несмотря на то что в теории интегральных уравнений нет никаких формальных ограничений на число явно рассматриваемых компонентов, увеличение их числа значительно сказывается на сходимости численного решения.

В предыдущей работе [9] вводилось короткодействующее отталкивание между всеми компонентами системы, которое описывалось с помощью отталкивательной части потенциала Леннарда–Джонса. При рассмотрении ИЖ с длинными катионными хвостами учет этого взаимодействия помогает достигнуть условия хорошей растворимости полимера в ИЖ. В настоящей работе рассматриваются катионы со средней длиной катионного хвоста. При этом концентрация полярных групп растворителя значительно повышается. В этом случае для достижения хорошей растворимости полимера в ИЖ достаточно учитывать только специфические взаимодействия между полимерными цепями и ионами растворителя.

В рамках модели PRISM теории решается следующее матричное интегральное уравнение [26]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{DH}), \quad (3)$$

где символ * означает интегральную свертку, а матрицы **H**, **C**, **W** и **D** состоят из полных $h_{\alpha\beta}(r)$, прямых $c_{\alpha\beta}(r)$, внутримолекулярных $w_B(r)$, $w_C(r)$, $w_A(r)$ и $w_{Pol}(r)$ корреляционных функций и приведенной плотности ρ_B, ρ_C, ρ_A, ρ_{Pol} соответственно. Здесь и далее α и β обозначают компоненты системы. Матрицы **W** и **D** заданы, а **H** и **C** определя-

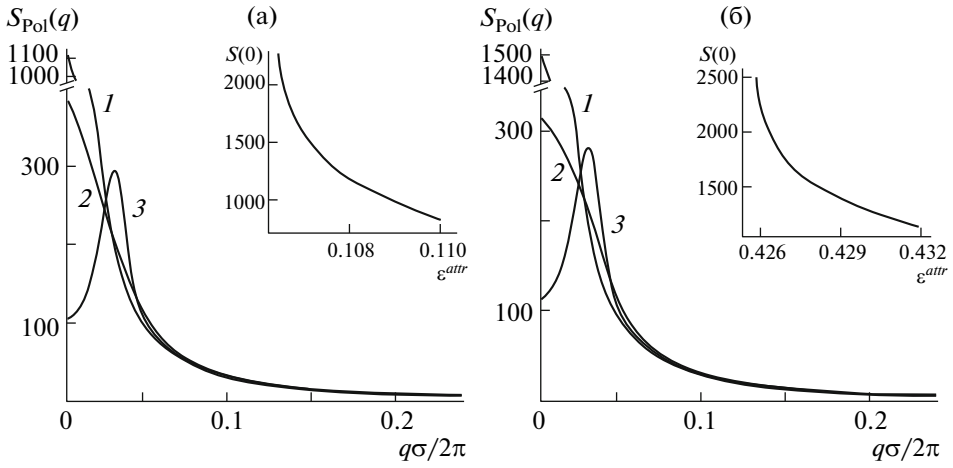


Рис. 1. Структурные факторы полимера $S_{Pol}(q)$ для систем РС (а) и РА (б) при $\rho_{Pol} = 0.0135$. а: $\varepsilon^{attr} = 0.108$ (*1*), 0.12 (*2*) и 0.25 (*3*); б: $\varepsilon^{attr} = 0.43$ (*1*), 0.5 (*2*) и 0.8 (*3*). На вставках показана зависимость структурного фактора при $q \to 0$ от ε^{attr}.

ются из решения уравнения (3). Поскольку система уравнений (3) содержит две неизвестные функции, необходимо задать дополнительное соотношение между $h_{\alpha\beta}(r)$, $c_{\alpha\beta}(r)$ и потенциалом взаимодействия, или, другими словами, уравнение замыкания. В работе использовано молекулярное замыкание Лариа–Ву–Чандлера [27]

$$h_{\alpha\beta}(r) = -1, \quad r \le \sigma_{\alpha\beta}$$

$$[\mathbf{W} * \mathbf{C} * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} = [\mathbf{W} * (\mathbf{C}^{(ref)} - \mathbf{P}) * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} + \\ + h_{\alpha\beta}(r) - h_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) - \ln \frac{g_{\alpha\beta}(r)}{g_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)}, \quad (4)$$

$$r > \sigma_{\alpha\beta}$$

Компоненты матрицы **P** определяются как $p_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)/kT$. Индекс (*ref*) обозначает решение уравнения (3), полученного при той же плотности, но с использованием потенциала твердых сфер и замыканием Перкуса–Йевика:

$$h_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) = -1, \quad r \le \sigma_{\alpha\beta}$$

$$c_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) = 0, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства изложения полимерсодержащую ИЖ, в которой предполагается наличие специфического взаимодействия (короткодействующего притяжения) между полимером и катионом ИЖ, обозначим как систему **РС**. Систему, в которой имеется притяжение между полимером и анионами – **РА**.

Структурные свойства системы изучаются путем анализа структурных факторов $S(q)$. Парциальные структурные факторы $S_{\alpha\beta}(q) = [\mathbf{E} - \hat{W}(q)\hat{C}(q)]^{-1}\hat{W}_{\alpha\beta}(q)$ пропорциональны интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния, наблюдаемой в эксперименте. Здесь **E** – единичная диагональная матрица. Символ ^ используется как стандартное обозначение Фурье-образов соответствующих функций. Основными параметрами расчетов являются плотность полимера ρ_{Pol} и энергетический параметр ε^{attr} потенциала (2), определяющий силу притяжения между полимерной цепью и ионами ИЖ.

Анализ структурных факторов полимерного компонента $S_{Pol}(q)$ при $\rho_{Pol} = 0.0135$ (рис. 1) указывает на дальнее упорядочение макромолекул при определенной энергии взаимодействия между полимером и ионами ИЖ, о чем свидетельствует наличие малоуглового пика при значении волнового числа $q^*/2\pi = 0.033\sigma^{-1}$. Значение q^* определяет характерный масштаб упорядочения полимерных цепей $r^* = 2\pi/q^* \approx 30\sigma$. Это значение в несколько раз превосходит масштаб промежуточного упорядочения ионов чистой ИЖ, составляющий несколько σ [15, 20, 21].

По мере ослабления притяжения между полимерными цепями и ионами ИЖ, т.е. с уменьшением значения ε^{attr}, малоугловой пик постепенно пропадает. Исчезновение крупномасштабных корреляций сопровождается ростом изотермической сжимаемости χ ($\chi/\rho kT = \lim[S(q)]_{q\to 0}$). Когда малое уменьшение параметра ε^{attr} приводит к резкому увеличению значения χ (вставки на рис. 1), можно говорить о тенденции к макрофазному расслоению в полимерном растворе. Таким образом, ослабление притяжения между полимерной цепью и одним из ионов растворителя влечет за собой исчезновение дальнего упорядочения полимерного компонента и к ухудшению

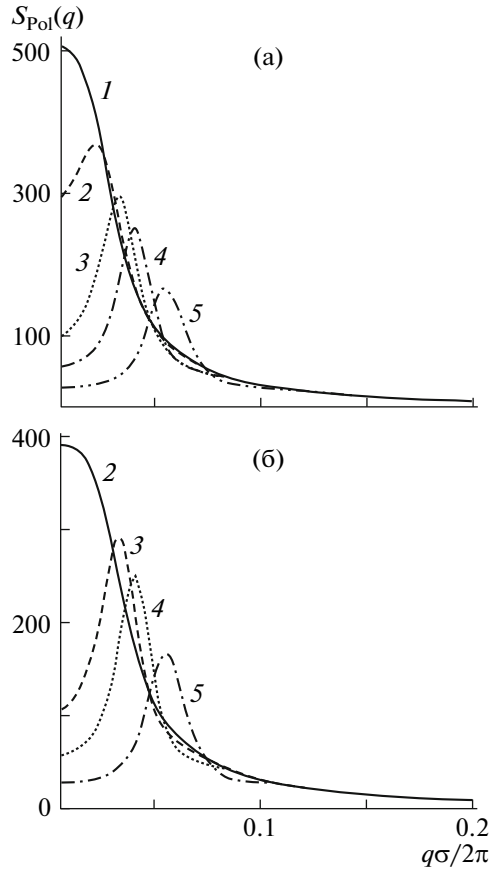


Рис. 2. Структурные факторы полимера $S_{Pol}(q)$ при ρ_{Pol} = 0.002 (*1*), 0.005 (*2*), 0.0135 (*3*), 0.0225 (*4*) и 0.045 (*5*) для системы РС при $\varepsilon^{attr} = 0.25$ (а) и системы РА при $\varepsilon^{attr} = 1.0$ (б).

растворимости полимера в ИЖ вплоть до образования отдельной фазы.

Заметим, что растворимость полимера в ИЖ в случае его притяжения к катионным заряженным группам (система РС) достигается при существенно меньших значениях ε^{attr}, чем для системы РА, что объясняется большим количеством заряженных катионных мономеров по сравнению с анионами. Соответственно, для системы РА малоугловой пик появляется при более высоких значениях энергетического параметра ε^{attr}, чем для системы РС. При наличии специфического взаимодействия между полимером и анионами ИЖ растворимость полимера обеспечивается только при достаточно сильном притяжении, которое объясняется, в первую очередь, образованием водородных связей между полимером и анионами растворителя. Сильные специфические взаимодействия макромолекул с ионами растворителя могут возникать при растворении в функционализованной ИЖ различных биополимеров [2], однако при рассмотрении подобных систем наша модель является корректной в ограниченном числе случаев, когда не требуется другое соотношение размеров мономеров различных компонентов раствора.

Крупномасштабные корреляции полимерных цепей в ИЖ возникают только при достаточно высокой концентрации полимера. На рис. 2 показаны структурные факторы $S_{Pol}(q)$ при различной плотности ρ_{Pol}. В системе РС дальнее упорядочение появляется при меньшей плотности полимера, чем в системе РА. С ростом ρ_{Pol} малоугловой пик смещается в область больших значений волнового числа q, а характерный масштаб упорядочения соответственно уменьшается.

Отметим, что наблюдаемый тип упорядочения полимерных молекул в растворе называют жидкостным. При такой структурной организации можно сделать следующее разбиение полимерных молекул на корреляционные объемы. Если представить фрагмент каждой полимерной цепи (или всю цепь в зависимости от концентрации полимера) заключенным в сферу, то упорядочение этих сфер будет аналогичным упорядочению жестких шариков простой жидкости. Чем больше полимерных фрагментов задействовано в таком разбиении, тем большей степени упорядочения соответствует данная система при сохранении характера упорядочения.

На рис. 3 показана зависимость волнового числа q^*, определяющего положение малоуглового пика на полимерном структурном факторе, от плотности полимера ρ_{Pol}. Для обеих систем существует достаточно широкая область значений полимерной плотности, где зависимость $q^*(\rho_{Pol})$ имеет вид $q^* \sim \rho_{Pol}^{\nu}$. Показатель степени ν слабо зависит от энергии взаимодействия между полимерными цепями и ионами ИЖ и принадлежит интервалу значений [0.42; 0.45]. Характер полученной зависимости $q^*(\rho_{Pol})$ позволяет проводить аналогию между структурным поведением полимера в ИЖ и полиэлектролита [9, 10].

Далее рассмотрим влияние полимерной добавки на структурные характеристики ИЖ. На рис. 4 показаны структурные факторы всех трех компонентов растворителя для чистой ИЖ и для полимерсодержащей ИЖ. Первый пик на структурных факторах чистой ИЖ отражает промежуточный тип упорядочения, характерный для ИЖ [15, 20, 21]. Корреляционная длина, или характерный масштаб промежуточного упорядочения $r^* = 2\pi/q^*$, определяемый положением пика q^*, составляет для заряженных компонентов 6.7σ.

При добавлении полимера появляется новый малоугловой пик, указывающий на наличие крупномасштабных корреляций в растворителе. Характерный масштаб дальнего упорядочения для полярных компонентов ИЖ составляет 18σ и в несколько раз превосходит размер катионной

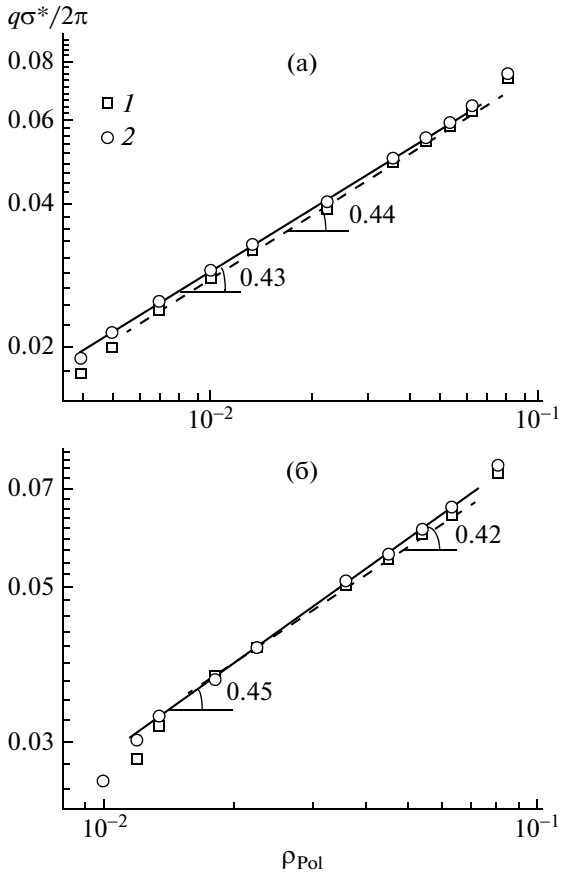


Рис. 3. Зависимость положения малоуглового пика q^* на полимерном структурном факторе от плотности полимера ρ_{Pol}, построенная в билогарифмических координатах, для системы РС (а) при $\varepsilon^{attr} = 0.15$ (*1*) и 0.25 (*2*) и для системы РА (б) при $\varepsilon^{attr} = 0.6$ (*1*) и 1.0 (*2*).

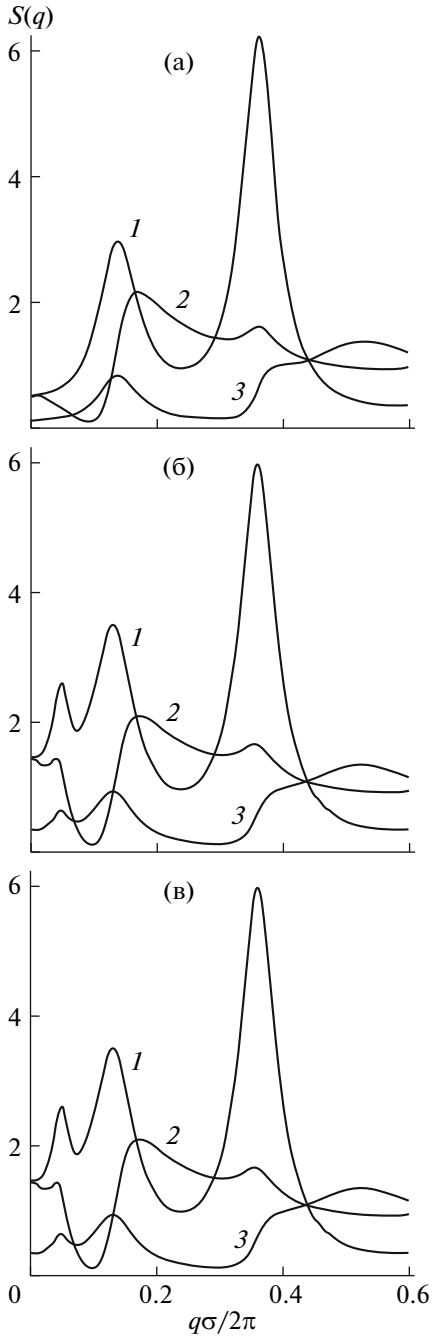


Рис. 4. Структурные факторы компонентов С (*1*), В (*2*) и А (*3*) для чистой ИЖ (а), системы РС при $\varepsilon^{attr} =$ $= 0.15$ (б) и системы РА при $\varepsilon^{attr} = 0.6$ (в). $\rho_{Pol} = 0.045$.

цепи. Промежуточный тип упорядочения в системе при этом сохраняется с незначительным увеличением характерного масштаба до 7.1σ, что связано с уменьшением плотности растворителя. Положение малоуглового пика, возникающего на структурных факторах компонентов ИЖ, почти совпадает с положением пика на полимерном структурном факторе. Таким образом, при определенных условиях добавка полимера в ИЖ влечет за собой формирование в ИЖ нового масштаба упорядочения, значительно большего, чем характерный масштаб промежуточного (нанометрового) типа упорядочения.

Исследуем закономерности изменения структуры растворителя при изменении плотности полимера и энергии взаимодействия между полимером и ионами ИЖ. Наибольший практический интерес представляют структурные характеристики полярных компонентов ИЖ. Поскольку при любых параметрах характерные масштабы упорядочения заряженных катионных групп и анионов совпадают, структурные свойства растворителя будем анализировать на примере структурных факторов заряженных катионных групп $S_C(q)$.

На рис. 5 показаны структурные факторы $S_C(q)$ при различной плотности полимерного компонента ρ_{Pol} для системы РА. Для случая взаимодействия полимерных цепей с катионами ИЖ изменения структурных факторов с ростом ρ_{Pol} анало-

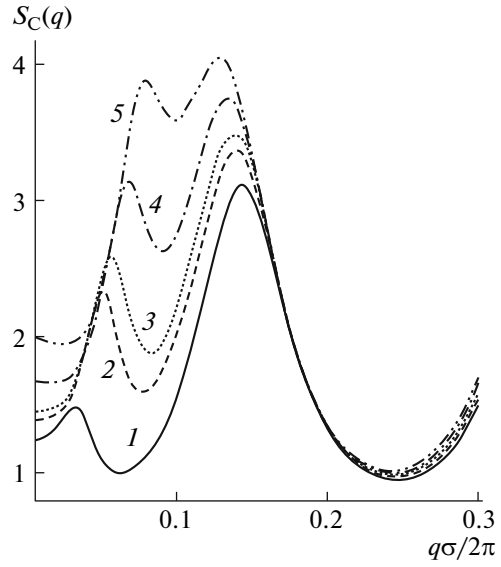


Рис. 5. Структурные факторы заряженных катионных мономеров $S_C(q)$ для системы РА при $\rho_{Pol} = 0.0135$ (*1*), 0.036 (*2*), 0.045 (*3*), 0.063 (*4*), 0.081 (*5*) и $\varepsilon^{attr} = 0.6$.

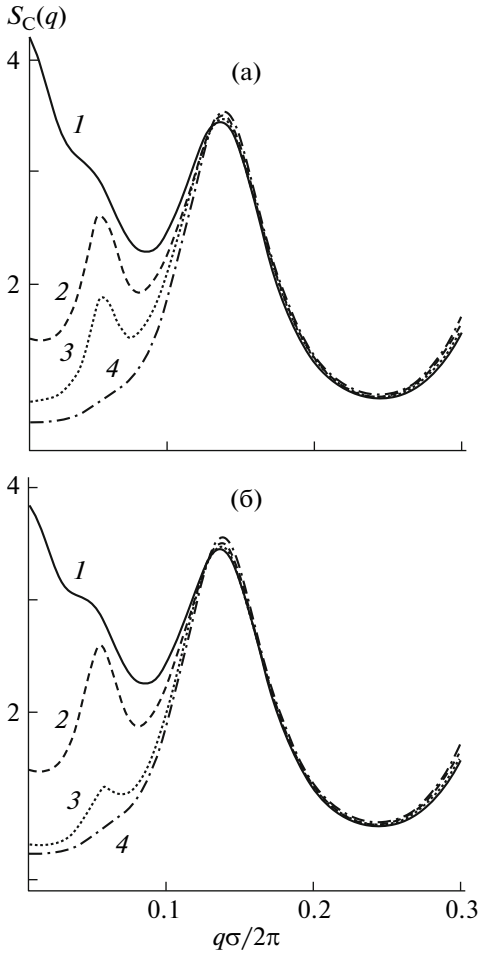


Рис. 6. Структурные факторы $S_C(q)$ для систем РС (а) и РА (б) при $\rho_{Pol} = 0.045$. а: $\varepsilon^{attr} = 0.125$ (*1*), 0.15 (*2*), 0.18 (*3*) и 0.25 (*4*); б: $\varepsilon^{attr} = 0.5$ (*1*), 0.6 (*2*), 0.8 (*3*) и 1.0 (*4*).

гичны (разумеется, для других значений параметра ε^{attr}), поэтому на графике не приводятся. Так как нас интересует изменение характерных масштабов промежуточного и дальнего упорядочения в системе, на графике представлены только два первых пика, отражающие формирование данных типов упорядочения. Ближний порядок, который характеризуется вторым пиком на рис. 5а и третьим пиком на рис. 5б и 5в, практически не изменяется в рассматриваемой области параметров. Детальное описание ближнего и промежуточного упорядочений, возникающих в чистой ИЖ, приводится в работе [15].

Малоугловой пик на $S_C(q)$ возникает практически при той же плотности полимера, при которой наблюдается дальнее упорядочение полимерного компонента. Так же как и для полимерного компонента, малоугловой пик на структурных факторах $S_C(q)$ с ростом плотности полимера ρ_{Pol} смещается в область бóльших значений волнового числа q. Соответственно характерный масштаб дальнего упорядочения уменьшается. Ниже приведена зависимость $q^*(\rho_{Pol})$ при определенных значениях энергетических параметров ε^{attr}, выбор которых обусловлен характером взаимосвязи структурных характеристик растворителя от силы специфических взаимодействий полимера с ионами ИЖ.

Второй пик на структурном факторе заряженных катионных мономеров, отражающий промежуточное упорядочение в ИЖ, с ростом полимерной плотности смещается в область меньших значений q. Это связано с уменьшением концентрации растворителя при увеличении плотности полимера. Немаловажным фактом является рост интенсивности первого и второго пиков, указывающий на то, что исследуемые типы упорядочения становятся более выраженными.

Рассмотрим структурные факторы $S_C(q)$ при различной энергии притяжения между полимерными цепями и ионами ИЖ, определяемой значением энергетического параметра ε^{attr} (рис. 6). Малоугловой пик наблюдается при определенном значении ε^{attr}, сначала при увеличении этого параметра он становится более выраженным, затем его интенсивность начинает уменьшаться, и в результате при некотором значении ε^{attr} пик пропадает. Исчезновение крупномасштабных корреляций полярных катионных групп при усилении взаимодействия полимера с одним из ионов растворителя представляется нетривиальным фактом. Области энергетических параметров ε^{attr} и плотности полимера ρ_{Pol}, при которых на струк-

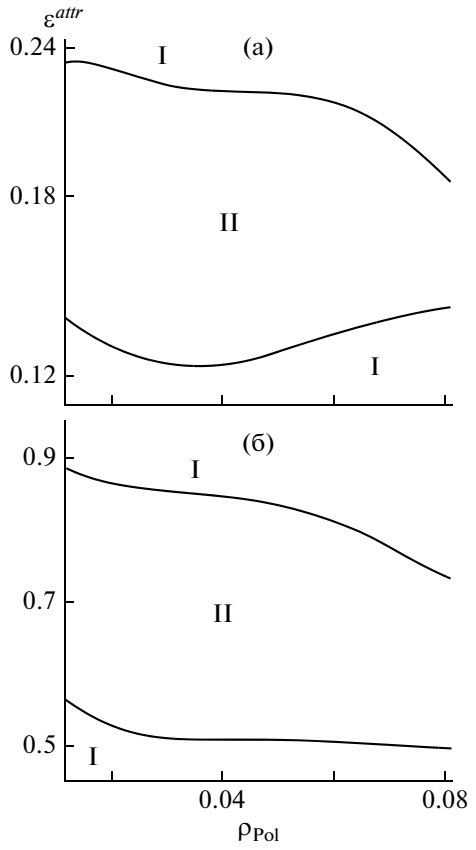


Рис. 7. Энергетические параметры ε^{attr} для систем РС (а) и РА (б) в зависимости от плотности полимера ρ_{Pol}, при которых на структурном факторе $S_C(q)$ отсутствует (область I) и присутствует (область II) малоугловой пик.

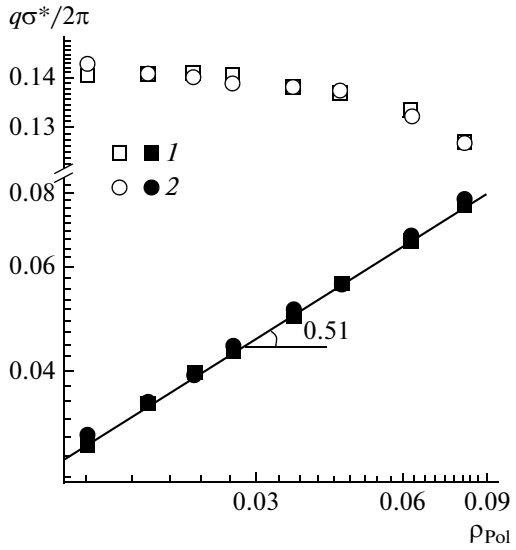


Рис. 8. Зависимость положения q^* малоуглового пика (темные точки) и пика, отражающего промежуточное упорядочение в ИЖ (светлые точки), на $S_C(q)$ от ρ_{Pol} для системы РА при $\varepsilon^{attr} = 0.6$ (*1*) и системы РС при $\varepsilon^{attr} = 0.15$ (*2*).

турном факторе $S_C(q)$ присутствует малоугловой пик (область II), показаны на рис. 7, как для системы РС, так и для системы РА. Таким образом, при любой плотности полимера при усилении взаимодействия полимерных цепей с ионами растворителя дальнее упорядочение катионов и анионов ИЖ постепенно исчезает.

Изучение отмеченного факта должно основываться на анализе различных перекрестных парных корреляционных функций, что может послужить темой отдельной работы. Объяснение на качественном уровне начнем с наблюдения за характером промежуточного упорядочения при изменении энергии взаимодействия между полимером и ионами растворителя. Как видно на рис. 6, пик на структурных факторах $S_C(q)$, соответствующий промежуточному упорядочению, практически не изменяет ни интенсивности, ни положения при увеличении параметра ε^{attr}, т.е. нанометровое упорядочение полярных компонентов ИЖ устойчиво к усилению взаимодействия между ними и растворенными полимерными цепями. Напомним, что промежуточное упорядочение в ИЖ связано с формированием полярных и неполярных доменов. При этом распределение полярных доменов имеет форму трехмерной сетки [15, 20, 21], сосуществующей с неполярными доменами. Полимерные звенья не встраиваются в полярные области (что могло бы произойти при существенно большей энергии взаимодействия цепей с ионами растворителя, превышающей энергию электростатического взаимодействия между катионами и анионами ИЖ), а всего лишь локализуются вблизи полярных областей растворителя. Но если полимерные цепи не встраиваются внутрь полярных областей, то чем больше они контактируют с полярными компонентами ИЖ, тем слабее их упорядочение отражается на структуре растворителя. Этим и объясняется исчезновение малоуглового пика при достаточно сильном взаимодействии полимера с ионами ИЖ.

Заметим, что в верхней области параметров I, когда малоугловой пик на структурных факторах полярных компонентов ИЖ исчезает (рис. 8), на полимерных структурных факторах этот пик не только присутствует, но и остается хорошо выраженным. Также следует отметить, что ни при каких значениях параметров промежуточное упорядочение ионов растворителя не отражается на $S_{Pol}(q)$. Причина может быть как объективной, так и связанной с использованием гауссовых цепей.

Анализ структурных факторов $S_C(q)$ (рис. 5) показал, что положение малоуглового (первого) пика, характеризующего дальнее упорядочение, и второго пика, характеризующего промежуточное

упорядочение, зависит от плотности полимера. На рис. 8 для систем PC и PA показаны зависимости волнового числа q^*, соответствующего этим пикам, от ρ_{Pol} для значений энергетического параметра ε^{attr}, лежащих в области II (рис. 7). Зависимость положения малоуглового (полимерного) пика от плотности полимера для обеих систем имеет вид $q^* \sim \rho_{Pol}^{\nu}$ с показателем степени $\nu = 0.51$. Таким образом, с ростом плотности полимера характерный масштаб промежуточного упорядочения ИЖ монотонно увеличивается, а дальнее упорядочение, обусловленное добавкой гибкоцепного полимера, постепенно переходит в промежуточное (граница между этими типами упорядочения условна).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на теории интегральных уравнений исследованы структурные свойства гибкоцепного полимера в ИЖ и влияние полимерной добавки на структурную организацию растворителя. Важными характеристиками, на основе которых проводили анализ структурного поведения полимерсодержащей ИЖ, являлись парциальные структурные факторы компонентов системы. Для сравнения рассматривали две системы ИЖ + полимер. В первой из них условия хорошей растворимости полимера обеспечивались наличием специфического взаимодействия между полимерными цепями и катионами растворителя. Во второй – растворимость полимера была обусловлена наличием притяжения между полимерными цепями и анионами ИЖ.

В каждой из рассматриваемых систем в полуразбавленном режиме для определенного диапазона энергии взаимодействия полимера с ионами растворителя возникают крупномасштабные корреляции полимерных цепей со степенной зависимостью характерного масштаба упорядочения от плотности полимера. При наличии специфического взаимодействия между полимером и анионами ИЖ растворимость полимера и появление дальнего упорядочения достигаются при значительной большей энергии данного взаимодействия, чем при притяжении полимера к заряженным катионным группам растворителя.

Учитывая гибкость молекулярного дизайна ИЖ, природа специфических взаимодействий полимера с ионами растворителя может быть весьма разнообразной. Следовательно, энергия взаимодействия между макромолекулами и ионами ИЖ изменяется в широком диапазоне значений. Проведенное исследование показало, что в зависимости от силы специфических взаимодействий тип упорядочения ИЖ может или изменяться, или оставаться неизменным при добавлении в нее гибкоцепного полимера. Структурные изменения в растворителе связаны с появлением крупномасштабных корреляций при сохранении промежуточного типа упорядочения, характерного для чистой ИЖ. Зависимость характерного масштаба дальнего упорядочения ионов растворителя от плотности полимера, как и для полимерных цепей, является степенной в определенной области полимерных концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ueki T., Watanabe M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 11. P. 3739.
2. *Winterton N.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 4281.
3. *Virgili J.M., Hexemer A., Pople J.A., Balsara N.P., Segalman R.A.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 13. P. 4604.
4. *Tamura S., Ueki T., Ueno K., Kodama K., Watanabe M.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 16. P. 6239.
5. *Noro A., Yamagishi H., Matsushita Y.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 17. P. 6335.
6. Ionic Liquids in Polymer Systems: Solvents, Additives, and Novel Applications. ACS Symp. Ser. 913 / Ed. by C.S Brazel, R.D. Rogers. Washington: Am. Chem. Soc., 2005.
7. *Rogers R.D., Seddon K.R.* // Science. 2003. V. 302. P. 792.
8. *Kubisa P.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 3.
9. *Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Павлов А.С.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1474.
10. *Zherenkova L.V., Komarov P.V., Pavlov A.S.* // J. Phys. Chem. Letters. 2010. V. 1. P. 1186.
11. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 1. P. 676.
12. *Dymitrowska M., Belloni L.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 11. P. 4659.
13. *Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 13. P. 6959.
14. *Aerov A.A., Khokhlov A.R., Potemkin I.I.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 33. P. 16205.
15. *Жеренкова Л.В., Халатур П.Г.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1097.
16. *Wang Y., Izvekov S., Yan T., Voth G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 8. P. 3564.
17. *Jiang W., Wang Y., Yan T., Voth G.A.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 4. P. 1132.
18. *Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Yoshikawa K.* // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 5. P. 339.
19. *Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1468.

20. *Bhargava B.L., Devane R., Klein M.L., Balasubramanian S.* // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 1395.

21. *Triolo A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 4641.

22. *Bruzzone S., Malvaldi M., Chiappe C.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 74509.

23. *Lynden-Bell R.M., Del Pypolo M.G., Youngs T.G.A., Kohanoff J., Hanke C.G., Harper J.B., Pinilla C.C.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 11. P. 1138.

24. Canongia Lopes J.N.A., Costa Gomes M.F., Padua A.A.H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 34. P. 16816.

25. *Perera A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 6115.

26. *Curro J.G., Shweizer K.S.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 7. P. 1842.

27. *Laria D., Wu D., Chandler D.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 10. P. 4444.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 426–436

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.2

САМООРГАНИЗАЦИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ БЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ПЛЕНКАХ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПАТТЕРНИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ[1]

© 2011 г. И. В. Нератова*,, А. С. Павлов*, Л. А. Царькова***, П. Г. Халатур******

**Тверской государственный университет*
170002 Тверь, Садовый пер., 35
***Ulm University, Albert-Einstein-Allee 47*
D-89081 Ulm, Germany
****Physikalische Chemie II, University of Bayreuth*
D-95440 Bayreuth, Germany
*****Учреждение Российской академии наук*
Институт элементоорганических соединений РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.04.2010 г.
Принята в печать 08.07.2010 г.

Обсуждается создание упорядоченных полимерных слоев высокой плотности комбинированным методом темплатной самоорганизации. Этот подход сочетает в себе преимущества направленной самоорганизации блок-сополимеров и литографии на топографическом или химическом паттерне. Для реализации подхода впервые было проведено моделирование методом диссипативной динамики частиц в ансамбле NPAT. Исследована репликация паттерна асимметричными сополимерами, формирующими цилиндрическую фазу в объеме, вследствие их самоорганизации вблизи паттернированной поверхности. Рассмотрено влияние трех паттернов: гексагонального, прямоугольного и треугольного, характеризующихся одним или двумя пространственными масштабами. Показано, что плотный гексагональный и разреженные прямоугольный и треугольный паттерны индуцируют вертикально ориентированные цилиндрические домены в тонкой пленке. Контроль ориентации и порядка в формируемой морфологии сильно зависит от взаимодействия минорной компоненты с паттерном. Данный эффект носит глобальный характер – рисунок поверхности передается в объем пленки. В случае прямоугольного и треугольного паттернов наблюдается увеличение их количества в объеме в 2 и 4 раза.

Самоорганизация блочных сополимеров представляет собой простой и относительно дешевый метод получения структурированных функциональных наноматериалов [1–4]. В зависимости от структуры, химического состава, гибкости полимерных цепей и взаимодействия различных полимерных сегментов блок-сополимеры могут спонтанно упорядочиваться в процессе фазового разделения при изменении температуры. При этом образуются структуры с различной равновесной морфологией и размером, такие как центрированная кубическая (сферическая), гексагональная (цилиндрическая), ламелярная и биконтинуальная (гироидная) мезофазы [3–8]. Такие "слабо кристаллические" структуры, сосуществование которых закодировано в определенных последовательностях звеньев отдельных макромолекул, являются перспективными кандидатами для получения наноструктурированных материалов.

Самоорганизация макромолекул также широко используется в технологии передачи рисунка поверхности в объем тонких полимерных пленок. Однако практическая реализация данного подхода в большой степени зависит от способности контролировать упорядочение и ориентацию образующихся нанодоменов. Известно, что морфология системы сильно зависит от толщины пленки. В тонких пленках значительную роль играют поверхностные эффекты. Кроме того, нужно учитывать еще дополнительные два фактора: поверхностную и межфазную энергию, которая определяется химической природой поверхностей пленки, и соотношение между толщиной пленки h и естественным периодом d_0 при микрофазном разделении блоксополимерного расплава [9–19].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00763-а) и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг." (госконтракт 02.740.11.5175, код 2010-1.5-509-006-010).

E-mail: irina.neratova@gmail.com (Нератова Ирина Владиславовна).

Самоорганизующиеся тонкие пленки вызывают повышенный интерес из-за своей способности к созданию высокоупорядоченных функциональных структур [9–19]. Структура таких материалов, возникающая в результате микрофазного разделения в нанодиапазоне, представляет собой двумерные периодические слои микродоменов. Особо отметим пленки блок-сополимеров, толщина которых не превышает размер отдельных составляющих блоков, а именно их радиус инерции R_g (~5–50 нм). Эти системы могут быть использованы при создании различных электронных устройств нового поколения, структурированных подложек для производства нановолокон, квантовых точек, катализаторов для производства углеродных нанотрубок [9–19]. Все упомянутые выше приложения требуют строгого контроля как ориентации, так и пространственного расположения микродоменов.

Несмотря на то что наноструктурированные пленки блок-сополимеров могут быть получены с помощью простой процедуры нанесения раствора полимера на плоскую однородную поверхность, в данном случае сами по себе процессы самоорганизации не достаточны, так как получающиеся наноструктуры обладают лишь ближним порядком и в большинстве случаев сильно неравновесны. Кроме того, для приложений с использованием регулярных периодических доменов необходимо создание их определенной ориентации в блок-сополимерных пленках. Например, для многих практических приложений желательна морфология с перпендикулярными цилиндрическими доменами, а морфология с параллельной ориентацией цилиндров обычно не имеет практического значения [19–21].

Направленная самоорганизация пленок блок-сополимеров – это один из возможных путей создания упорядоченных наноструктурных слоев с высокой плотностью. Значительную трудность при этом представляет контроль ориентации и степень упорядочения доменов в тонких пленках на площади в несколько квадратных сантиметров. Среди множества существующих методов [9–19] темплатная (структурирование на шаблоне) самоорганизация видится наиболее перспективной. Этот метод дает возможность позиционировать различные домены блок-сополимеров с высокой точностью [22, 23].

В методе темплатной самоорганизации позиционирование и ориентация микродоменов в тонких пленках реализуются путем использования искусственного топографического или химически модифицированного паттерна [22–25]. Топографическое структурирование (или "графоэпитаксия") основано на получении литографических паттернов, такие выгравированные "ступеньки" на подложках из оксида кремния [26]. Процесс микрофазного разделения блок-сополимеров контролируется именно этими топографическими особенностями (т.е. рельефом поверхности), ограничивающими домены блок-сополимеров. В методе химической эпитаксии, аналогичной стандартной эпитаксии в кристаллических пленках, самоорганизация блочных сополимеров контролируется энергетическим профилем паттерна на подложке [27]. Этот паттерн обычно содержит гидрофобные и гидрофильные области, которые по-разному смачиваются химически различными блоками сополимеров (полярными или неполярными). Сродство химического паттерна и одного из микродоменов приводит к тому, что различные микродомены блок-сополимера размещаются на структурированной поверхности строго фиксированным образом. Химически паттернированные наноповерхности, размеры которых практически совпадают с естественным периодом структуры блок-сополимера в расплаве, могут быть использованы для создания блок-сополимерных слоев с хорошо позиционированными доменами, идеально воспроизводящими соответствующий химический паттерн [18, 29, 30].

Главный недостаток как графоэпитаксии, так и химической эпитаксии связан с созданием литографических подложек и масок. Литография – это основная технология, применяемая в настоящее время для получения структуры с характерным размером порядка нескольких нанометров. Однако миниатюризация размеров элементов, создаваемых оптической, электронно-лучевой или рентгеноструктурной литографиями, ограничивается многими факторами. Основной из них включает дивергенцию луча, термическое разрушение маски, флуоресцентное излучение и т.п. Существуют также фундаментальные ограничения, связанные с физическими явлениями, лежащими в основе названных видов литографии, такими как дифракция волны, рассеивание и излучение электронов, сопровождающееся абсорбцией фотонов. Все вышеназванные ограничения позволяют заключить, что литографические технологии, используемые в настоящее время для создания полупроводниковых приборов, приближаются к естественным границам своей применимости. Необходимо отметить, что литографические технологии создания паттернов достаточно дорогие в реализации и ограничены низкой производительностью.

В этом отношении существенный прогресс в использовании литографии можно ожидать от применения комбинированного подхода, который сочетает в себе преимущества направленной самоорганизации блок-сополимеров и обычной литографии [31–39]. Такой метод может использоваться для создания паттернов на поверхности тепмлата. Основная идея заключается в размножении (копировании) достаточно разреженного

поверхностного паттерна, используя самоорганизацию блок-сополимеров. Это приводит к повышению частоты паттерна в несколько раз с возможностью ориентационного контроля. В результате этого создаются паттерны с более высокой плотностью, что влечет существенную экономию при создании нанопаттернов на больших площадях.

В настоящее время данному вопросу посвящено несколько работ. Используя разреженные химические паттерны и блок-сополимеры с симметричным составом, J. Cheng с соавторами [31] получили ламелярные паттерны с дальним порядком и показали, что процесс самоорганизации способствует интерполяции паттерна, созданного методами литографии. R. Ruiz с соавторами [32] и I. Bita с соавторами [33] исследовали эффекты увеличения плотности химических и топографических паттернов в цилиндрических и сферических микродоменах. Y. Tada с соавторами [34, 35] изучали образование перпендикулярных цилиндрических доменов и показали, что комбинирование литографического паттернирования с процессами самоорганизации блок-сополимеров может привести к девятикратному увеличению плотности исходного паттерна. Такое же увеличение плотности с трансляционным порядком было достигнуто для сферических доменов при создании наноточек на селективной поверхности, адсорбирующей минорную компоненту блок-сополимера [36]. Эти результаты чрезвычайно важны для улучшения характеристик и возможностей литографических материалов, превышающих современные доступные пределы. Ожидается, что использование комбинированного подхода в литографии позволит получать бездефектные массивы блок-сополимерных доменов при плотностях порядка 10 Тбит/дюйм^2 (15.5 Пбит/м^2) [39].

К настоящему времени имеется лишь два теоретических исследования, посвященных вопросу увеличения плотности в блок-сополимерной литографии [32, 40]. Авторы этих работ исследовали как симметричные [40], так и несимметричные [32] диблоксополимеры, используя метод Монте-Карло и модель, сочетающую мезоскопическое описание и формализм теории самосогласованного поля [41, 42]. Для блок-сополимеров с цилиндрической морфологией было показано, что самоорганизация гексагонально ориентированных поверхностных паттернов приводит к четырехкратному увеличению плотности.

В данной работе, применяя компьютерное моделирование, методом диссипативной динамики частиц (**ДДЧ**) в ансамбле NPAT, где число частиц N, давление P, площадь поверхности ячейки в латеральных направлениях A и температура T постоянны, исследовано размножение паттерна асимметричными сополимерами за счет их самоорганизации вблизи поверхностных паттернов с одним или двумя характерными пространственными масштабами. Обсуждается относительно простой случай, для того чтобы показать потенциальные возможности использования темплатов различной модификации для контроля морфологий блок-сополимеров. В частности, детально изучено влияние трех паттернов: гексагонального, разреженного прямоугольного и треугольного. Экспериментальная возможность создания прямоугольного (квадратного) нанопаттерна обсуждалась недавно в работе [43].

МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод ДДЧ является мезоскопическим [44]. В этом методе каждая диссипативная частица представляет собой группу атомов, связанных гармоническим потенциалом вида $U_{ij}^S = \frac{1}{2}C\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}(r_i - r_j)^2$, где $C = 4k_BT/r_c^2$ – константа жесткости. Все взаимодействия диссипативных частиц описываются тремя силами: консервативной ($\mathbf{F}^C$), диссипативной ($\mathbf{F}^D$) и случайной ($\mathbf{F}^R$):

$$f_i = \sum_{j\neq i}(\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (1)$$

Консервативная сила $\mathbf{F}_{ij}^C$ определяет химическую природу компонентов полимерной системы и описывает отталкивание между частицами:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}\left(1 - \dfrac{r_{ij}}{r_c}\right)\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2)$$

Здесь a_{ij} – энергетический параметр, характеризующий максимальное отталкивание частиц i и j; r_{ij} – расстояние между частицами; $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ – единичный вектор, соединяющий центры масс звеньев i и j, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|r_{ij}|$; r_c определяет расстояние, на котором действует сила $\mathbf{F}_{ij}^C$. Расстояния в системе удобно измерять в единицах σ, энергию – в единицах k_BT, а массу – в единицах массы одной диссипативной частицы, m. Масса m, размер σ частицы и r_c имеют единичные значения.

Гидродинамическое трение в системе описывается диссипативной силой $\mathbf{F}_{ij}^D$, которая стремится уменьшить скорость двух взаимодействующих частиц и рассеять энергию. Выражение для этой силы имеет вид

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma\omega^D(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{r}}_{ij})\cdot\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (3)$$

где γ – коэффициент трения; ω^D – весовая функция, зависящая от r; $\mathbf{v}_{ij}$ – вектор скорости частиц i и j относительно друг друга $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$.

Наконец, случайная сила $\mathbf{F}_{ij}^R$ характеризует уровень теплового шума и действует вдоль векторов, соединяющих центры масс диссипативных частиц. Эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, и выражается в форме

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \zeta\omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\cdot\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

Здесь ζ характеризует интенсивность шума; θ_{ij} – случайная величина, подчиняющаяся распределению Гаусса, с нулевым средним $\langle\theta_{ij}(t)\rangle = 0$ и дисперсией $\langle\theta_{ij}^2\rangle = \gamma k_B T/h$, где h – время корреляции; ω^R – весовая функция, зависящая от r.

Амплитуда диссипативной и случайной силы задается флуктуационно-диссипативной теоремой. При равновесии система характеризуется статистикой Гиббса–Больцмана в каноническом ансамбле [45], что гарантирует условие:

$$\omega^R(r_{ij}) = \sqrt{\omega^D(r_{ij})} = \begin{cases} r_c - r_{ij}, & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (5)$$

Существует связь между константами γ и ζ, обеспечивающая отклик системы на изменение энергии или температуры [46]

$$\zeta^2 = 2\gamma k_B T \quad (6)$$

Взаимодействие полимерных сегментов и взаимодействие с поверхностью описываются энергетическим параметром a_{ij}, который связан с параметром Флори–Хаггинса линейной зависимостью [46]:

$$a_{ij} = \frac{\chi}{0.286} + a_{ii} \quad (7)$$

Здесь параметр a_{ii} описывает взаимодействия между частицами одного сорта; он принимается равным $a_{ii} = 25$. Было показано [46], что при данном значении a_{ii} и плотности исследуемой системы $\rho = 3$ верно воспроизводится сжимаемость жидкой воды при нормальных условиях.

В данной работе моделировали тонкую пленку АВ-сополимера, помещенную в прямоугольную ячейку на твердой подложке. Рассматривали два варианта: расплав АВ-сополимера, заключенный между гладкими однородными стенками (данная система служила в качестве реперной), и расплав АВ-сополимера вблизи паттернированной поверхности.

Согласно первому варианту, использовали расчетную ячейку с соотношением боковых осей $1 : \sqrt{3}/2$. Размер ячейки в латеральном направлении принимался равным $L_x = 22.5\sigma$, $L_y = 19.5\sigma$. Ограничивающие расплав стенки были фиксированы при $z = 0$ и $z = h$, где параметр h характеризует межплоскостное расстояние, которое варьировалось в широком интервале $h = 7 - 40\sigma$ ($h = 1 - 4d_0$, где d_0 характеризует период гексагональной цилиндрической морфологии в объеме). Отметим, что конкретные значения h, для которых осуществлялось моделирование, будут показаны на фазовой диаграмме. Длина цепи N соответствовала 20 диссипативным частицам. Композиционный состав сополимера оставался постоянным с объемной долей минорной А-компоненты ($f_A = 0.25$), что отвечает формированию гексагональной цилиндрической фазы в расплаве. Химическая несовместимость сегментов А и В задавалась ДДЧ-параметром $a_{AB} = 40$. Значению $a_{AB} = 25$ в методе ДДЧ отвечает нулевая величина параметра Флори–Хаггинса. Стенки, ограничивающие полимерный расплав, моделировались как гладкие однородные отражающие поверхности. Во всех расчетах верхняя поверхность W_t оставалась нейтральной к блокам А и В сополимера, тогда как нижняя поверхность W_b характеризовалась различным химическим сродством к минорной и мажорной компонентам. Данные взаимодействия описываются параметрами $a_{\alpha W_t}$ и $a_{\alpha W_b}$ (здесь и далее α определяет тип сегмента АВ-сополимера, α = А, В). Для блоков сорта А выборка взаимодействий с W_b осуществлялась в интервале $a_{\alpha W_b} = 18–50$, что соответствует переходу от смачиваемой к несмачиваемой блоком А поверхности. Энергетические параметры системы обобщены в следующей матрице:

$$a = \frac{k_B T}{\sigma}\begin{pmatrix} & \text{A} & \text{B} & W_t & W_b \\ \text{A} & 25 & 40 & 25 & a_{\alpha W_b} \\ \text{B} & & 25 & 25 & 25 \\ W_t & & & 25 & 25 \\ W_b & & & & 25 \end{pmatrix},$$

где σ – характерный размер частицы.

Во втором варианте латеральные размеры ячейки составляли $L_x = L_y = 44.375\sigma$. В модели предполагалось, что объем над полимерной матрицей заполнен одноцентровыми молекулами "газа" (G). В результате формировалась межфазная граница полимер–газ (т.е. "свободная" поверхность). Введение этой поверхности предполагает воспроизведение условий физического эксперимента. В частности, "свободная" поверх-

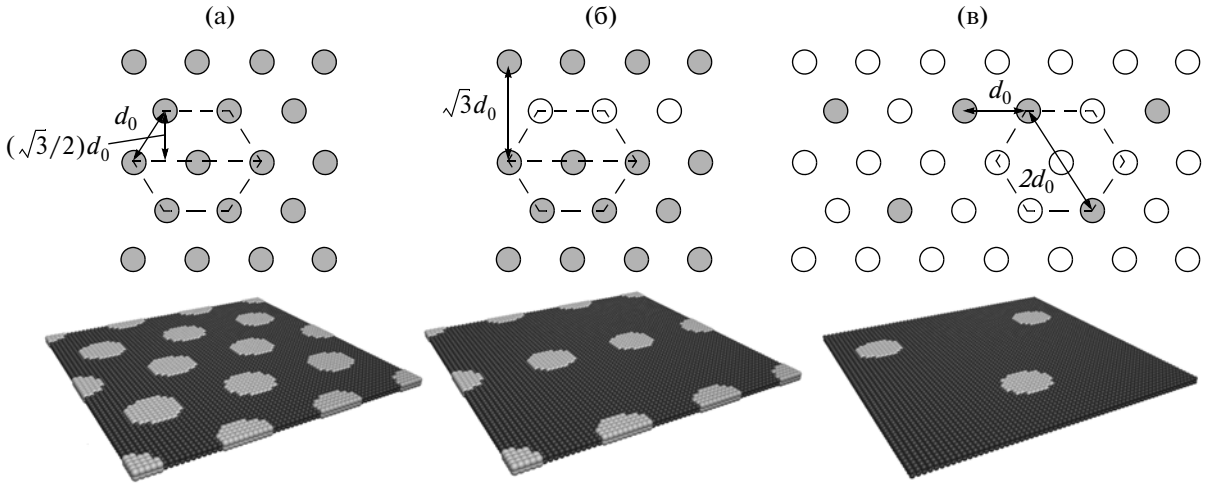


Рис. 1. Схематичное представление паттернированной поверхности: а– гексагональный паттерн, б – прямоугольный и в – треугольный. Пояснения в тексте.

ность может менять свою форму в процессе моделирования, и структура в объеме подстраивается под локально изменяющуюся толщину пленки. Взаимодействие "свободной" поверхности с полимером определялось параметром $a_{\alpha G}$, который выбирали, чтобы предотвратить диффузию полимерных звеньев в газовую фазу. Таким образом, система состояла из двух несмешиваемых фаз. Верхняя стенка моделировалась как гладкая однородная отражающая поверхность, а нижняя представляла собой паттернированную поверхность и состояла из двух плотных слоев диссипативных частиц, что позволяло избежать проникновения сополимерных звеньев сквозь поверхность. Расстояние между соседними частицами в слое равно $\sigma\rho^{-1/3}$ (плотность моделируемой системы $\rho = 3$), тогда как расстояние между слоями было фиксировано при $0.8\ \sigma\rho^{-1/3}$. Сила взаимодействия между неподвижными частицами паттерна была выбрана такой же, как для движущихся диссипативных частиц. В процессе моделирования позиции частиц, принадлежащих поверхности, не изменялись. Однако во всех вычислениях диссипативной силы этим частицам приписывалась скорость, случайным образом выбранная из распределения Максвелла–Больцмана и соответствующая заданной температуре. Это делалось для того, чтобы избежать температурных градиентов вблизи поверхности.

Паттернированная поверхность включала домены двух типов C и D с различным химическим сродством к блокам A и B сополимера. Взаимодействия характеризуются энергетическими параметрами $a_{\alpha C}$ и $a_{\alpha D}$. Параметры взаимодействия в моделируемой пятикомпонентной системе представлены следующей матрицей:

$$a = \frac{k_B T}{\sigma}\begin{pmatrix} & A & B & C & D & G \\ A & 25 & 45 & 10 & 50 & 50 \\ B & & 25 & 50 & 10 & 50 \\ C & & & 25 & 25 & 50 \\ D & & & & 25 & 50 \\ G & & & & & 25 \end{pmatrix}$$

Объемные доли "газа" и полимера в моделируемой ячейке составляли 0.2 и 0.8. Общую длину сополимерной цепи выбирали из соображений соответствия периода формируемой сополимером структуры естественному периоду паттерна. В представленной работе $N = 32$ с долей A-сегментов $f_A = 0.25$. С учетом выбранных параметров система содержала $n = 9451$ цепь AB-сополимера и 75645 частиц "газа".

Во втором варианте рассматривали три типа паттерна: гексагональный, прямоугольный и треугольный. Гексагональный паттерн представляет проекцию гексагонально упакованных цилиндрических доменов в плоскости xy с периодом d_0 (рис. 1а). Предполагалось, что минорные области 2D гексагонального массива заполнены сегментами типа C, тогда как оставшаяся площадь содержала сегменты типа D. Доля C-сегментов была фиксирована при $f_C = \pi/8\sqrt{3} = 0.2267$. Прямоугольный паттерн получается при удалении из гексагонального четных или нечетных рядов C-доменов (рис. 1б). Данный паттерн определяется двумя характерными масштабами длины d_0 и $\sqrt{3}d_0$, что позволяет говорить о соразмерности с гексагональной морфологией в объеме. Доля C-компоненты для прямоугольного паттерна составляет $f_C = \pi/16\sqrt{3} = 0.1134$. Наконец, треугольный паттерн, также полученный из гексагональ-

ного, имеет два характерных масштаба длины d_0 и $2d_0$ (рис. 1в). Каждый паттерн был образован 8192 диссипативными частицами.

Моделирование второго варианта проводили в ансамбле NPAT. Температура в системе поддерживалась стандартным термостатом ДДЧ [46]. Для контроля давления использовали алгоритм баростата Ланжевена [47]. В условиях постоянного давления объем ячейки может изменяться. В результате влияние размера моделируемой ячейки на конечную морфологию системы ослабевает.

В общем случае уравнения движения для баростата Ланжевена выглядят следующим образом:

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} + \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}$$

$$\dot{\mathbf{v}} = m^{-1}\mathbf{F} - \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{v} - N_f^{-1} Tr[\boldsymbol{\eta}]\mathbf{v}$$

$$\dot{\boldsymbol{\eta}} = M^{-1}\left[V(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0) + N_f^{-1}\left(\sum_i m_i v_i^2\right)\mathbf{E} + \mathbf{R}\right] - \gamma_L \boldsymbol{\eta} \quad (8)$$

$$\dot{\mathbf{H}} = \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{H}$$

$$\dot{V} = Tr[\boldsymbol{\eta}]V,$$

где $\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$ и $\mathbf{F}$ $(= \mathbf{F}^C + \mathbf{F}^D + \mathbf{F}^R)$ – векторы координат, скорости и силы; $N_f = 3n(N-1)$ – число степеней свободы в системе; $\boldsymbol{\eta}$ – тензор коэффициентов трения, а M и $\gamma_L = (3nNk_B T/4\pi^2 M)^{1/2}$ – связанные с ними масса и параметр трения соответственно; $\mathbf{E}$ – единичная матрица; $\mathbf{H}$ – матрица, составляющими которой являются три главных вектора базовой ячейки $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ (объем системы V выражается как $V = det(\mathbf{H})$); $\mathbf{P}_0$ – тензор внешнего давления; $\mathbf{P}$ – мгновенный тензор давления, который задается вириальным уравнением

$$P_{\alpha\beta} = V^{-1}\left(\sum_i m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta + \sum_i (\mathbf{F}_i^C)_\alpha (\mathbf{r}_i)_\beta\right) \quad (9)$$

$$(\alpha, \beta = x, y, z)$$

Стохастический тензор $\mathbf{R}$ в уравнении (8) подчиняется распределению Гаусса с нулевым средним и дисперсией $(2M\gamma_L k_B T/\Delta t)^{1/2}$ и определяется как

$$\langle R_i(t) R_j(t') \rangle = 2M\gamma_L k_B T \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (10)$$

где Δt – шаг интегрирования уравнений движения. Рассматривается моделирование в ансамбле NPAT, в котором система подчиняется уравнению движения

$$\frac{d}{dt}\eta_{\alpha\beta}(t) =$$

$$= \begin{cases} M^{-1}\left[V(t)\left(P_{zz}(t) - P_{zz}^{(0)}\right) + \right. \\ \left. + N_f^{-1}\sum_i m_i v_i^2(t) + R_{zz}(t)\right] - \gamma_L \eta_{zz}(t), \ \alpha = \beta = z, \\ 0, \quad \alpha, \beta \neq z. \end{cases} \quad (11)$$

В рассматриваемой модели продольные размеры ячейки L_x и L_y фиксировались, чтобы поддержать постоянной площадь поверхности $A = L_x \times L_y$, тогда как высота ячейки L_z (равная h) могла флуктуировать, согласуя внутреннее нормальное давление моделируемой системы и приложенное внешнее давление $P_{zz}^{(0)}$. Интегрирование уравнений движения (8)–(11) осуществляли с помощью модифицированного скоростного алгоритма Верле [48]. Шаг интегрирования $\Delta t = 0.05$, что обеспечивает необходимую точность решения схемы Верле при $\gamma_L = 1$.

Оптимальная величина давления предварительно получена при моделировании пленок в ансамбле NVT с фиксированной плотностью $\rho\sigma^3 = 3$ и составляла $36.744 k_B T/\sigma^3$. При моделировании в ансамбле NPAT найденное значение внешнего давления позволяло поддерживать среднюю плотность частиц ДДЧ в системе вблизи первоначально заданной величины.

После установления равновесного состояния в системе моделирование продолжалось 2×10^6 и более временных шагов. В течение указанного продуктивного периода проводили усреднение наблюдаемых характеристик. В обоих вариантах периодические граничные условия накладывались в латеральных направлениях. Температура оставалась постоянной $T = 1k_B^{-1}$. Все вычисления проводили с использованием параллельной программы ДДЧ.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расплав сополимера, ограниченный однородными поверхностями

Рассмотрим влияние однородных гладких поверхностей на морфологию расплава АВ-сополимера в пленке. Такая система будет служить в качестве реперной при дальнейшем сопоставлении ее с поведением расплава вблизи паттернированных поверхностей. Был проведен систематический анализ влияния толщины пленки и поверхностных полей. Для этого рассматривали пленки, толщина которых достигала четырех периодов гексагональной структуры в объеме $h = 4d_0$. Интервал взаимодействий блок А/W_b включал моделирование трех типов границ пленки: нейтральные, смачиваемые и несмачиваемые. На рис. 2 показана фазовая диаграмма, характеризующая формирования перпендикулярной $C_\perp$ и параллельной $C_\parallel$ цилиндрической морфологии при варьировании толщины пленки h и энергетического ДДЧ параметра взаимодействия блоков АВ-сополимера с поверхностями. Представлены результаты моделирования для трех упомянутых

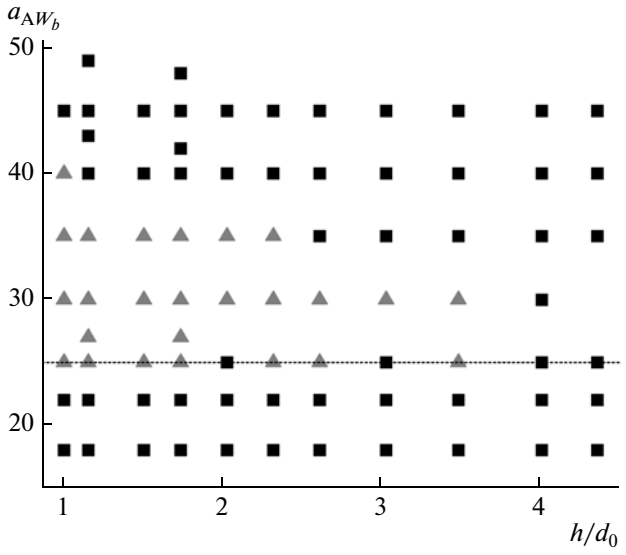


Рис. 2. Фазовая диаграмма расплава АВ-сополимера, ограниченного химически однородными поверхностями. Структура $C_\perp$ показана треугольниками, структура $C_\parallel$ – квадратами. Пояснения в тексте.

типов поверхности. Рассмотрен случай асимметричных (верхняя подложка нейтральна для обоих блоков АВ-сополимера, нижняя является селективной) и симметричных поверхностей (обе подложки нейтральны для АВ-сополимера). Каждая точка на фазовой диаграмме получена согласно трем независимым расчетам. Наиболее простым оказывается случай смачиваемой поверхности (область при $a_{AW_b} < 25$, где a_{AW_b} – энергетический параметр ДДЧ взаимодействия блока А с нижней подложкой). В этой области поверхностных полей стабилизируется морфология $C_\parallel$ для любой толщины пленки. Морфология $C_\parallel$ наблюдалась экспериментально в работах [49, 50] для сополимеров ПБ–ПС и полиизопрен–ПС с ПС-матрицей.

В случае нейтральных границ $a_{AW_b} = 25$ появляется конкуренция между структурами $C_\perp$ и $C_\parallel$. В пленках, толщина которых не превышает $2d_0$ (т.е. в очень тонких пленках), выигрывает структура $C_\perp$. При возрастании толщины пленки появляется морфология $C_\parallel$, которая оказывается стабильной при $h = md_0$ ($m = 1, 2, 3, ...$), тогда как при $h = (m + 1/2)d_0$ формируется структура с перпендикулярной ориентацией доменов $C_\perp$. Данное поведение согласуется с результатами, полученными ранее теоретически [51, 52]. В случае несмачиваемой поверхности – в режиме слабого отталкивания минорного блока от подложки (область $25 < a_{AW_b} < 40$) – фаза $C_\perp$ оказывается устойчивой при толщине пленки, не превышающей $2.5d_0$. Однако с ростом степени селективности, т.е. с увеличением энергии отталкивания минорной компоненты от поверхности $a_{AW_b} \geq 40$, фаза $C_\perp$ переходит в фазу $C_\parallel$, которая остается единственно возможной на всем интервале рассмотренных межплоскостных расстояний h. Переход $C_\perp \rightarrow C_\parallel$ сопровождается эффектом адсорбции мажорного блока на поверхности, так как в этом случае обеспечивается выигрыш в свободной энергии системы. При этом причина глобальной перестройки морфологии заключается в том, что смешанная структура энергетически оказывается менее выгодной по сравнению с однородной структурой $C_\parallel$ [53]. Результаты данного моделирования показывают, что при увеличении толщины пленки до $4d_0$ и выше не наблюдается конкуренции между перпендикулярной и параллельной цилиндрической фазами. Формируется единственно устойчивая морфология $C_\parallel$, оказывающаяся стабильной во всей области энергетических взаимодействий с поверхностью (переход от смачиваемой к несмачиваемой поверхности).

Основной вывод из анализа фазовой диаграммы состоит в том, что область стабильности структуры $C_\perp$ ограничена толщиной пленки $h \approx 2.5d_0$ и достаточно узкой областью взаимодействия полимер–поверхность, а именно $\Delta a_{\alpha S} = a_{AS} - a_{BS} \cong 15$. Потому возникает вопрос, можно ли добиться формирования морфологии $C_\perp$ при $h > 3d_0$ вблизи селективно адсорбирующей поверхности.

Влияние паттернированной поверхности

Равновесные морфологии блок-сополимеров, взаимодействующих с паттернированной поверхностью, определяются суперпозицией следующих трех вкладов в свободную энергию системы: взаимодействием мономер–мономер, взаимодействием полимер–паттерн и энтропийными потерями при растяжении цепей в режиме сильной сегрегации. Влияние паттерна на равновесную морфологию может носить либо локальный, либо глобальный характер. Взаимодействия полимер–паттерн связаны с локальным профилем плотности мономеров вблизи паттернированной поверхности, т.е. с энергией поверхности. Интуитивно понятно, что в этом случае влияние паттерна на равновесное состояние сополимерной пленки должно проявляться только вблизи поверхности, тогда как степень этого влияния на распределение сегментов блок-сополимера должна быстро убывать при удалении от поверхности в объем. Однако, как показало моделирование, эффект паттерна носит глобальный харак-

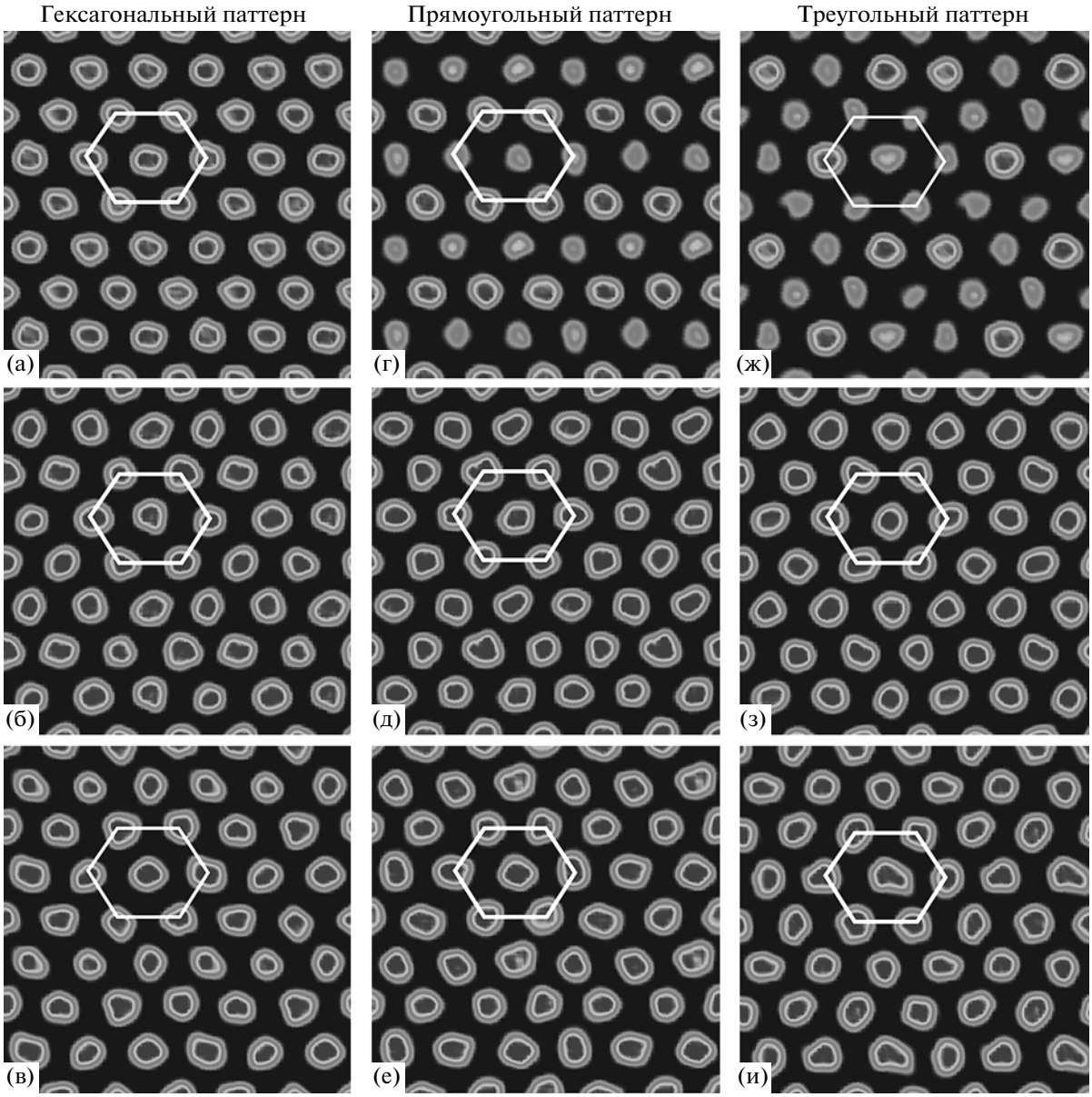


Рис. 3. 2D-Профили плотности А-сегментов сополимера АВ. Срезы в плоскости *xy* сделаны для гексагонального (а, б, в), прямоугольного (г, д, е) и треугольного (ж, з, и) паттернов при $z = 1\sigma$ (а, г, ж), $z = 20\sigma$ (б, д, з) и $z = 49\sigma$ (в, е, и). 2D-Профили плотности представлены в расчетной ячейке, удвоенной в латеральных направлениях для визуальной наглядности.

тер, так как распространяется на весь объем пленки. Данный эффект, влияющий также на предпочтительную ориентацию блок-сополимерных доменов, сильно зависит от геометрии паттерна и поверхностных полей. Для проверки степени передачи паттерна в объем были выбраны пленки, толщина которых составляла $4d_0$. Как было показано выше, в пленках такой толщины вблизи однородных поверхностей стабильной оказывается морфология $C_{\parallel}$ во всем интервале взаимодействия минорного блока А с поверхностью, а стабильность $C_{\perp}$ наблюдается в очень узкой области h. Возникает вопрос, как изменится ситуация в присутствии паттернированной поверхности и влияет ли плотность паттерна на морфологию в объеме.

Рассмотрим влияние гексагонального паттерна на морфологию в объеме. Анализ распределения плотности звеньев в пленке характеризует детальную картину передачи паттерна. Для этого были сделаны срезы распределения плотности по системе вблизи поверхности и в середине пленки, а также вблизи межфазной границы полимер–газ. Распределение плотности ком-

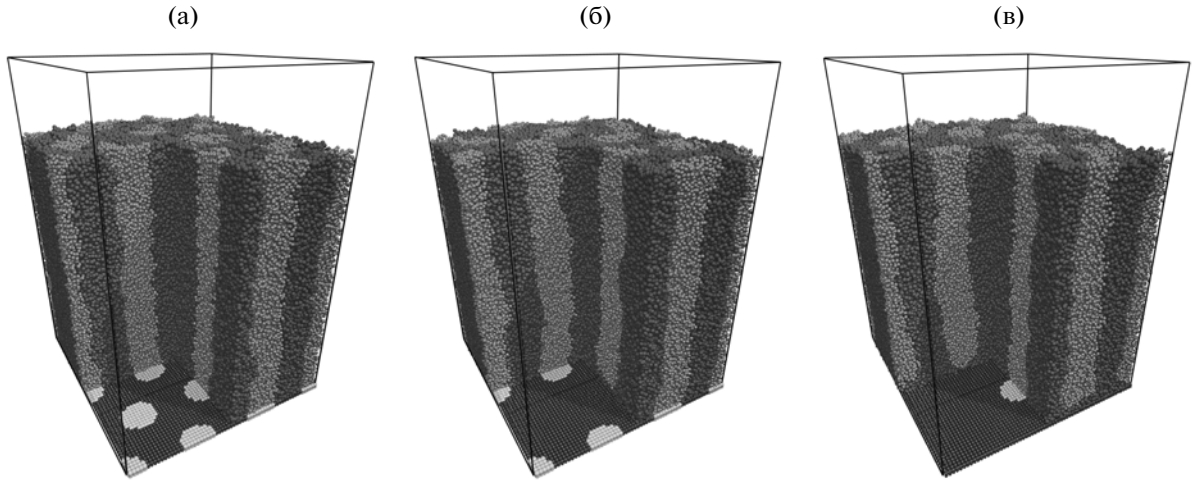


Рис. 4. Равновесная морфология гексагональной фазы, индуцируемой на различных паттернированных поверхностях: а – гексагональный паттерн, б – прямоугольный и в – треугольный.

поненты А при различном удалении от паттернированной поверхности (рис. 3а–3в) позволяет заключить, что гексагональный паттерн индуцирует цилиндрическую морфологию с дальним порядком по всей толщине пленки. Отметим, что результаты компьютерного моделирования, полученные в данной работе, не противоречат экспериментальному исследованию самоорганизации блок-сополимеров вблизи поверхности с гексагональным рисунком [32].

Далее рассмотрим, какое влияние оказывает плотность паттерна на структуру сополимера и ее периодичность. На рис. 1б и 1в представлены прямоугольный и треугольный паттерны, полученные из гексагонального паттерна путем уменьшения его плотности в 2 и 4 раза соответственно. Прямоугольный и треугольный паттерны имеют два различных характеристических масштаба длины. При этом один из паттернов (треугольный) не соразмерен с периодом сополимера в объеме. Известно, что рисунок паттерна может передаваться в объем в случае согласования геометрии паттерна с плоским сечением морфологии объемной фазы; иными словами должна существовать соразмерность между периодом паттерна и периодом объемной фазы, что приводит к предпочтительной перпендикулярно ориентированной цилиндрической структуре [54]. На рис. 3 представлены 2D-профили плотности А-сегментов. Область повышенной плотности компоненты А сосредоточена в сферических областях. Срезы в плоскости *xy*, сделанные при различных значениях *z*, для прямоугольного паттерна показывают, что вблизи поверхности существует область пониженной плотности минорной компоненты А (рис. 3г). Объясняется это тем, что смачивание поверхности блоком А происходит только в областях, занимаемых частицами типа С. Подобный эффект пониженной плотности наблюдается и для треугольного паттерна (рис. 3ж). Проявляется локальный характер влияния поверхностного поля на структуру в объеме. Этот эффект вызывает деформацию цилиндрических доменов вблизи подложки. Домены, положение которых не совпадает со смачиваемыми С-областями паттернированной поверхности, деформируются из цилиндрических в сфероцилиндрические, что позволяет избежать энергетически невыгодных контактов с несмачиваемой А-сегментами площадью подложки. Для сравнения можно рассмотреть результирующие структуры, сформированные на трех паттернах (рис. 4). Как видно, внутри пленки не наблюдается заметной разницы в распределении плотности минорной компоненты для систем с разреженным паттерном и в случае плотного гексагонального паттерна (рис. 3б, 3д и 3з). Процесс направленного фазового разделения во всех случаях приводит к образованию хорошо организованной структуры, в которой вертикальные цилиндры обладают симметрией шестого порядка. Цилиндрические структуры с пятью или семью соседями не наблюдались. Белый контур на рис. 3 визуально показывает, что период гексагонального паттерна копируется и передается в объем с высокой точностью даже в пленках с разреженными паттернами. Такой эффект связан с процессом интерполяции паттерна, который заключается в удвоении частоты рисунка поверхности образуемой в объеме морфологией. Полученный результат был установлен экспериментально для разреженного паттерна [37].

На основании анализа распределения плотности вдоль нормали к поверхности (рис. 5) можно заключить, что профили плотности показывают наличие некоторой структуры вблизи границы

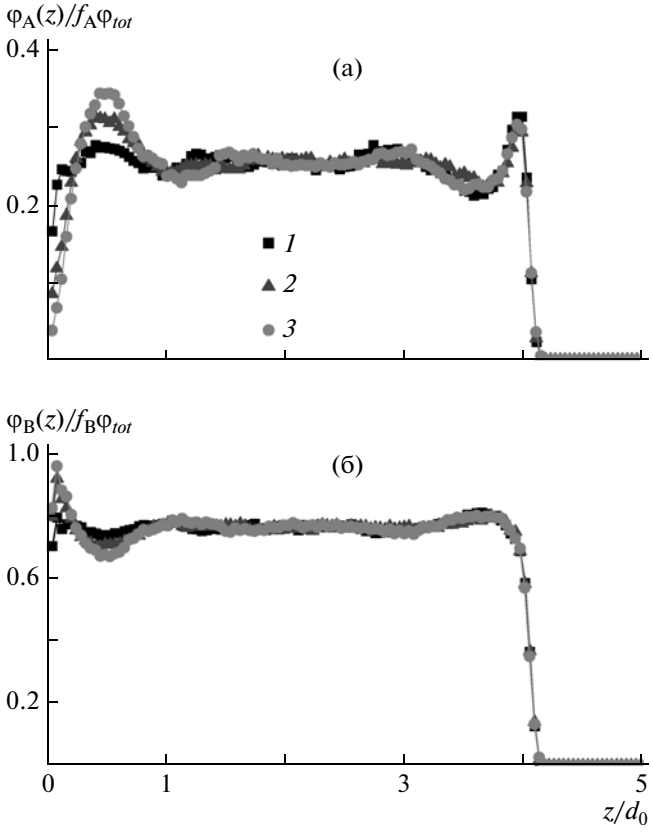


Рис. 5. Распределение плотности блоков А (а) и В (б) вдоль нормали к поверхности, образуемой гексагональным (*1*), прямоугольным (*2*) и треугольным (*3*) паттернами.

раздела полимер–подложка: вблизи прямоугольного и треугольного паттернов образуется смачиваемый слой из мажорной компоненты (рис. 5б), и далее следует слой, формируемый минорной компонентой (рис. 5а). При этом для гексагонального паттерна наблюдается равномерное распределение плотности мажорной компоненты. Повышение плотности В-сегментов вблизи разреженных паттернов подтверждает наличие локальной деформации тех цилиндров, концы которых не совпадают с С-доменами паттерна. Данная структура исчезает на расстоянии примерно $1d_0$ от паттернированной поверхности. Плотность обеих компонент практически постоянна в середине пленки и не отличается для трех типов паттернов, исследуемых в данной работе. Равномерное распределение плотности сегментов сорта А и В в объеме пленки отвечает формированию цилиндрической морфологии, ориентированной перпендикулярно паттернированной поверхности. Это является еще одним подтверждением того, что индуцированное поверхностью упорядочение распространяется вглубь образца. В верхней части моделируемой ячейки вблизи межфазной границы полимер–газ плотность полимерной компоненты остается достаточно высокой.

Сравнивая мгновенные снимки системы (рис. 4), а также профили плотности сегментов А (рис. 3в, 3е, 3и), можно заметить, что в верхней части достаточно толстых пленок (вблизи свободной поверхности) ориентация цилиндров несколько отличается от средней. Наблюдается незначительное отклонение центров цилиндров в плоскости *xy* от их равновесного положения (белый гексагональный контур на рис. 3). Возникновение подобных дефектов можно объяснить тем, что в режиме умеренной сегрегации, рассматриваемом в данной работе ($a_{AB} = 45$), межфазная граница между доменами А и В достаточно сильно флуктуирует из-за наличия теплового шума. Можно предположить, что дальнейшее увеличение толщины пленки приведет к заметному ухудшению качества воспроизведения паттерна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hamley I.W.* The Physics of Block Copolymers. New York: Oxford Univ. Press, 1998.
2. Block Copolymers in Nanoscience / Ed. by M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006.
3. *Bates F.S., Fredrickson G.H.* // Phys. Today. 1999. V. 52. № 2. P. 32.
4. *Hamley I.W.* // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. R39.
5. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
6. *Matsen M.W., Schick M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 6761.
7. *Fredrickson G.H.* The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. New York: Oxford Univ. Press, 2006.
8. *Erukhimovich I.Ya.* // Nanostructured Soft Matter. Experiment, Theory, Simulation and Perspectives / Ed. by A.V. Zvelindovsky. Dordrecht: Springer, 2007. P. 327.
9. *Fasolka M.J., Mayes A.M.* // Ann. Rev. Mater. Res. 2001. V. 31. P. 323.
10. *Krausch G., Mergele R.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1579.
11. *Segalman R.A.* // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 48. P. 191.
12. *Stoykovich M.P., Nealey P.F.* // Mater. Today. 2006. V. 9. № 9. P. 20.
13. *Darling S.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 10. P. 1152.
14. *Black C.T.* // ACS Nano. 2007. V. 1. № 3. P. 147.
15. *Olson D.A., Chen L., Hillmeyer M.A.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 3. P. 869.
16. *Hamley I.W.* // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 11. P. 1161.
17. *Van Zoelen W., ten Brinke G.* // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 1568.
18. *Marencic A.P., Register R.A.* // Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010 (in press).

19. *Tsarkova L., Sevink G.J.A., Krausch G.* // Adv. Polym. Sci. 2010. V. 227. P. 33.

20. *Lin Z., Kim D.H., Wu X., Boosahda L., Stone D., LaRose L., Russell T.P.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. № 19. P. 1373.

21. *Tsarkova L., Knoll A., Krausch G., Magerle R.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 10. P. 3608.

22. *Kim S.O., Solak H.H., Stoykovich M.P., Ferrier N.J., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // Nature. 2003. V. 424. P. 411.

23. *Cheng J.Y., Mayes A.M., Ross C.A.* // Nature Mater. 2004. V. 31. № 11. P. 823.

24. *Stoykovich M.P., Muller M., Kim S.O., Solak H.H., Edwards E.W., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // Science. 2005. V. 308. № 5727. P. 1442.

25. *Stoykovich M.P., Kang H., Daoulas K.C., Liu G., Liu C.C., de Pablo J.J., Müller M., Nealey P.F.* // ACS Nano. 2007. V. 1. № 3. P. 168.

26. *Segalman R.A., Schaefer K.E., Fredrickson G.H., Kramer E.J., Magonov S.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 12. P. 4498.

27. *Rockford L., Liu Y., Mansky P., Russell T.P., Yoon M., Mochrie S.G.J.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 12. P. 2602.

28. *Edwards E.W., Montague M.F., Solak H.H., Hawker C.J., Nealey P.F.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 15. P. 1315.

29. *Wang J.-Y., Chen W., Russell T.P.* // Unconventional Nanopatterning Techniques and Applications / Ed. by J.A. Rogers, H.H. Lee. Hoboken: Wiley, 2009. P. 233.

30. *Нератова И.В., Павлов А.С., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 1. С. 89.

31. *Cheng J.Y., Rettner C.T., Sanders D.P., Kim H.-C., Hinsberg W.D.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 17. P. 3155.

32. *Ruiz R., Kang H., Detcheverry F.A., Dobisz E., Kercher D.S., Albrecht T.R., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // Science. 2008. V. 321. P. 936.

33. *Bita I., Yang J.K.W., Jung Y.S., Ross C.A., Thomas E.L., Berggren K.K.* // Science. 2008. V. 321. P. 939.

34. *Tada Y., Akasaka S., Yoshida H., Hasegawa H., Dobisz E., Kercher D., Takenaka M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 23. P. 9267.

35. *Tada Y., Akasaka S., Takenaka M., Yoshida H., Ruiz R., Dobisz E., Hasegawa H.* // Polymer. 2009. V. 50. P. 4250.

36. *Xiao S., Yang X., Park S., Weller D., Russell T.P.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2516.

37. *Yang X.-M., Wan L., Xiao S., Xu Y., Weller D.K.* // ACS Nano. 2009. V. 3. P. 1844.

38. *Ji S., Liu C.-C., Liu G., Nealey P.F.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 599.

39. *Park S., Lee D.H., Xu J., Kim B., Hong S.W., Jeong U., Xu T., Russell T.P.* // Science. 2009. V. 323. P. 1030.

40. *Detcheverry F.A., Pike D.Q., Nealey P.F., Müller M., de Pablo J.J.* // Faraday Disc. 2010. V. 144. P. 111.

41. *Detcheverry F.A., Pike D.Q., Nagpal U., Nealey P.F., de Pablo J.J.* // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 4858.

42. *Daoulas K.C., Müller M., Stoykovich M.P., Kang H., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 1284.

43. *Tang Ch., Lennon E.M., Fredrickson G.H., Kramer E.J., Hawker C.J.* // Science. 2008. V. 322. P. 429.

44. *Hoogerbrugge P.J., Koelmann J.M.V.A.* // Europhys. Lett. 1992. V. 19. № 3. P. 155.

45. *Español P., Warren P.B.* // Europhys. Lett. 1995. V. 30. № 4. P. 191.

46. *Groot R.D., Warren P.B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 11. P. 4423.

47. *Quigley D., Probert M.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 24. P. 11432.

48. *Jakobsen A.F.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 2. P. 029901.

49. *Harrison C., Park M., Chaikin P.M., Register R.A., Adamson D.H., Yao N.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 7. P. 2185.

50. *Harrison C., Adamson D.H., Cheng Z., Sebastian J.M., Sethuraman S., Huse D.A., Register R.A., Chaikin P.M.* // Science. 2000. V. 290. № 5496. P. 1558.

51. *Matsen M.W.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 18. P. 7781.

52. *Matsen M.W.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 16. P. 5512.

53. *Fasolka M.J., Mayes A.M.* // Ann. Rev. Mater. Res. 2001. V. 31. P. 323.

54. *Neratova I.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 487. P. 297.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 437–447

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.422.4

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТР[1]

© 2011 г. А. В. Семаков, М. В. Миронова, В. Г. Куличихин

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

Поступила в редакцию 06.10.2010 г.
Принята в печать 25.10.2010 г.

Описан многофункциональный прибор для измерения вязкоупругих свойств полимерных материалов. Принцип действия прибора основан на методе механической фурье-спектрометрии. Входной сигнал представляет собой "белый шум", который так же, как и выходной сигнал, разлагается в ряды Фурье по частоте. Использование высокочувствительного датчика перемещения и прецизионного электромагнитного привода позволяет получать спектральные функции в широком диапазоне частот с достаточной степенью надежности. При испытаниях текучих сред деформация осуществляется в режиме сжатия образца между плоскопараллельными пластинами. При испытаниях высокоэластичных и твердых образцов нагружение осуществляется по схеме трехточечного изгиба или деформации мембраны. Особенностью прибора является возможность проведения испытаний на образах малого объема (до 0.25 мкл) и на твердых пленках толщиной 10–300 мкм. Диапазон измерения комплексного модуля упругости от 10 Па до 50 МПа в режиме реометра и от 10 кПа до 100 ГПа в режиме твердотельного спектрометра. Интервал частот 0–1 Гц, температур –100...+300°С в изотермическом режиме или при сканировании со скоростью подъема температуры от 0.1 до 10 град/мин. Приведены примеры полученных экспериментальных результатов.

ВВЕДЕНИЕ

Методы, основанные на разложении сложных колебаний на спектральные составляющие с помощью разложения сигнала в ряды Фурье, активно используются в различных аналитических приборах с целью расширения их возможностей и ускорения получения результатов измерений на ряде гармоник. Наиболее широко этот подход применяется в ИК-спектроскопии.

Такая возможность модификации аналитических методов стала доступной в связи с появлением персональных компьютеров и надежных интерфейсов для передачи аналоговых сигналов между приборами и вычислительными устройствами.

При изучении вязкоупругих свойств полимерных материалов также возникает необходимость исследования отклика указанных материалов на механическое воздействие в широком частотном диапазоне. Как общее правило, экспериментаторы стремились осуществлять строго гармоническое нагружение, поскольку при этом сравнительно просто можно извлечь информацию относительно отклика материала – силового (или деформационного) и сдвига фаз колебаний.

Однако время от времени появлялась информация о попытках применения иных форм сигналов. Так, в ранней работе [1] уже говорилось о возможности использования несинусоидальных сигналов. В работе [2] была обоснована оптимальная форма сигнала, которая должна была бы обеспечить одинаковую интенсивность сигнала на разных частотах и тем самым достичь достаточной чувствительности метода в широком частотном диапазоне. Однако этот подход оставался нереализованным из-за сложности формирования оптимального сигнала механическими методами.

Ранние попытки создания механических фурье-спектрометров оставались безуспешными прежде всего вследствие несовершенства техники обработки сигналов. Положение радикально изменилось с появлением достаточно мощной вычислительной техники, позволяющей анализировать сигналы различной формы в широком частотном диапазоне.

В этом смысле развиваемый метод динамической спектроскопии и описанный ниже прибор представляют собой подход, родственный по смыслу другим методам спектроскопии (ИК, ЯМР и т.д.), но осуществляемый в ином частотном диапазоне по сравнению с упомянутыми вы-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (госконтракт П683).

E-mail: avsemakov@gmail.com (Семаков Александр Васильевич).

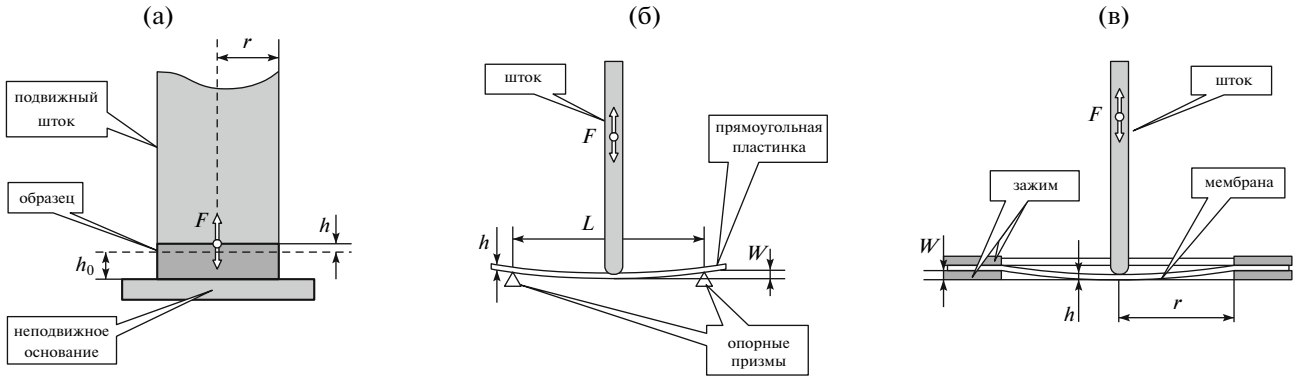


Рис. 1. Схемы деформирования образцов методами плоскопараллельного сжатия (а), прогиба пластинки (б) и мембраны (в).

ше – при существенно более низких частотах. Принцип создания негармонического сигнала, который затем разлагался на гармоники в широком частотном диапазоне, реализован в механическом фурье-спектрометре, описанном в настоящей работе. Опасения относительно потери четкости сигнала на высших гармониках оказались преодоленными с помощью современной вычислительной техники. Однако имеется и существенное отличие от ИК-спектроскопии, приводящее к принципиальным трудностям при создании механического фурье-спектрометра. Дело в том, что в случае ИК-спектроскопии эксперимент осуществляется в высокочастотной области, так что за короткое время (порядка 1 с) удается накопить большое число гармоник, что и обеспечивает достаточную точность измерений. Поэтому применение такого подхода позволяет не только резко (на порядки!) повысить скорость измерений, но и обеспечивает их высокое разрешение и точность.

Тем не менее ранняя идея механической фурье-спектроскопии может быть реализована на новой современной методической, инструментальной и вычислительной основе.

Суть метода состоит в том, что при использовании негармонического сигнала в нем "содержится" большое число (формально неограниченно большое) высших гармоник, так что отклик материала на внешнее воздействие связан с реакцией на различных частотах – как основной, так и высшей гармониках. Такой подход имеет ряд несомненных преимуществ, поскольку позволяет одновременно изучать несколько релаксационных мод колебаний материала. Это особенно важно и целесообразно, когда исследуемый материал меняет свои свойства в процессе эксперимента, например вследствие полимеризации, структурирования, переходов или деструкции, изменения температуры, состава и т.д. Хотя принципы метода в целом понятны, необходимо проанализировать возможности их реализации в конкретном приборе и продемонстрировать преимущества метода для конкретных приложений.

ПРИНЦИПЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИБОРА

В основу работы фурье-реометра, предназначенного для исследования растворов и расплавов полимеров, а также наполненных (композиционных) систем, положен принцип квазипериодического деформирования среды между двумя плоскопараллельными плоскостями, образованными подвижным штоком и нижним неподвижным основанием прибора (рис. 1а).

При измерении вязкоупругих свойств жидких сред (растворов и расплавов полимеров) прибор работает как механический фурье-реометр, в котором осуществляется квазипериодическое деформирование среды между двумя плоскопараллельными плоскостями. При исследовании материалов в нетекучем состоянии (высокоэластическом, стеклообразном, кристаллическом) применяется метод прогиба тонких пленок. Он реализован в двух вариантах. Для образцов прямоугольной формы (пластинок) используется метод трехточечного изгиба со свободно закрепленными концами, а для пленок круглой формы – метод прогиба фиксированной мембраны (по ее периферии). На рис. 1 приведена схема деформирования материалов в жидком (рис. 1а) и твердом состояниях (рис. 1б, 1в).

Комбинация в одном приборе различных методов позволяет расширить диапазон измерения вязкоупругих свойств материалов (комплексных модулей) до одиннадцати десятичных порядков. При этом, как следует из используемых схем деформирования, прибор дает возможность определять комплексные модули упругости как на сдвиг, так и на растяжение. Для полимерных материалов области различных состояний материала могут перекрываться.

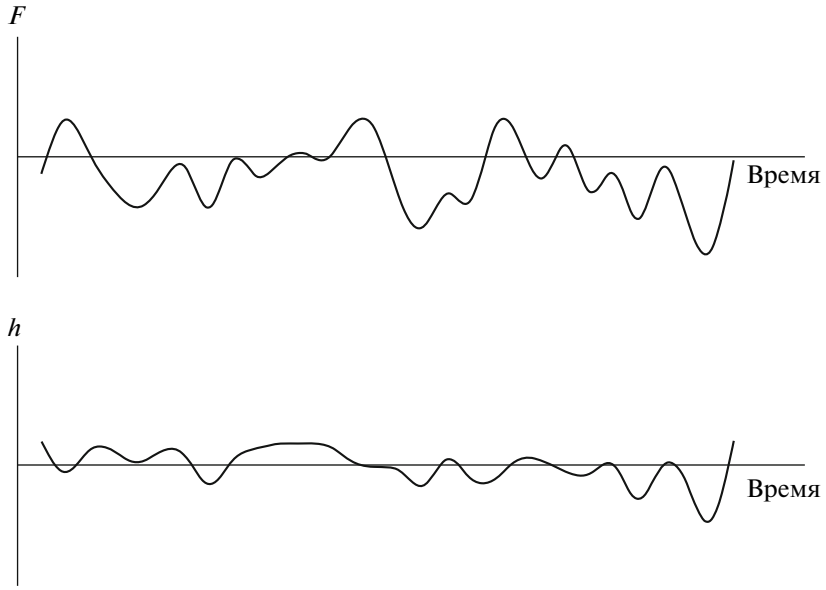


Рис. 2. Сигналы воздействия F и отклика среды h при работе фурье-реометра.

К штоку прикладывается квазипериодическая сила F, изменяющаяся по закону "белого" шума, с равномерным ограниченным сверху спектральным распределением. При этом регистрируется отклик среды в виде перемещения штока h (рис. 2).

Такой способ воздействия на среду и регистрации отклика отличает данный прибор от известного аналога – прибора MFR 2100 (разработка фирмы GBC), в котором в качестве воздействия используется деформация, а регистрируется силовая реакция среды.

С позиций теории линейной теории вязкоупругости эти два подхода эквивалентны, но применяемый в данном приборе способ воздействия и регистрации отклика в техническом отношении более выгоден, поскольку позволяет существенно расширить возможности прибора. Однако при такой постановке эксперимента важно поддерживать постоянной величину зазора h между плоскостями измерительной ячейки.

Для ньютоновской жидкости сила и вызванное ею перемещение связаны уравнением Стефана

$$F(t) = \frac{3\pi a^4 \eta\left(-\dfrac{dh(t)}{dt}\right)}{2h^3},$$

где a – радиус верхней подвижной плоскости, h – зазор между плоскостями, η – вязкость среды.

Данное уравнение может быть распространено на случай осциллирующих нагрузок и деформаций. Используя для этого интегральное преобразование Фурье и учитывая связь между динамическим модулем сдвига G^* и комплексной вязкостью η^*, получаем

$$\frac{dh(t)}{dt} =$$

$$= -\frac{2h^3}{3\pi a^4}\frac{1}{\eta^*}F(t) \xrightarrow[G^* = i\omega\eta^*]{\text{Transform Fourier}} \tilde{h}(\omega) =$$

$$= K^*(\omega)\tilde{F}(\omega)$$

Фурье-компоненты перемещения и усилия линейно связаны друг с другом посредством комплексного коэффициента передачи $K^*(\omega)$, который в свою очередь определяется комплексным модулем упругости среды

$$K^*(\omega) = -\frac{2h^3}{3\pi a^4}\frac{1}{G^*(\omega)}$$

Таким образом, измеряя комплексный коэффициент передачи и используя фурье-преобразование сигналов усилия и перемещения, рассчитываем комплексный модуль упругости

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = -\frac{3\pi a^4}{2h^3}K^*(\omega)^{-1}$$

Из приведенного соотношения следует, что комплексный модуль определяется геометрией и комплексным коэффициентом передачи среды.

Аналогичный результат получается при расчете комплексного модуля Юнга пленок, измеряемого методом трехточечного изгиба пластинок и мембран. Так, при трехточечном прогибе пластинки между величиной прогиба w и сосредоточенной силой в области малых деформаций (в об-

ласти линейной вязкоупругости) имеет место выражение

$$w = \frac{L^3}{4bh^3E}F$$

Поэтому расчетная формула для комплексного модуля Юнга выглядит следующим образом:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{4bh^3}{L^3}K(\omega)^{-1}$$

При прогибе мембраны с жестко закрепленными концами связь между прогибом w и усилием F в общем случае нелинейная и описывается кубическим уравнением

$$\frac{w}{h} + A\left(\frac{w}{h}\right)^3 = B\frac{r^2}{Eh^4}F,$$

где w – прогиб, r – радиус мембраны, h – толщина мембраны, A и B – числовые константы, значения которых известны из теории деформации тонких мембран. Когда $w \ll h$, уравнение линеаризуется, и комплексный модуль Юнга материала рассчитывается как

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{h^3}{Br^2}K(\omega)^{-1}$$

В разработанном приборе коэффициент передачи среды определяется с поправкой на аппаратную функцию измерительной системы из соотношения, связывающего коэффициенты передачи комбинированной системы $K_{к.с}$, среды и коэффициент передачи измерителя:

$$K^*_{к.с}(\omega) = K^*_{среды}(\omega)K_{изм.сист}(\omega)$$

Коэффициент передачи измеряется непосредственно перед проведением эксперимента при возбуждении измерительной системы без образца.

Для расчета фурье-компонент силы и перемещения применяется техника быстрого преобразования Фурье, что позволяет проводить измерения в режиме реального времени.

В приборе в качестве сигнала воздействия на среду, кроме "белого" шума, предусмотрена генерация спектрально обогащенных периодических сигналов прямоугольной и пилообразной формы. Такие периодические режимы работы генератора усилия дают возможность более эффективно (за меньшее время) накапливать массив фурье-составляющих коэффициента передачи среды и соответственно с меньшей погрешностью рассчитывать компоненты комплексного модуля упругости.

При обработке конечных выборок сигналов усилия и перемещения, необходимых для осуществления быстрого преобразования Фурье, применяется техника наложения временных окон (с различным профилем), позволяющая устранять артефакты, возникающие при спектральной обработке сигналов.

Диапазон генерируемых прибором усилий составляет от 10 мкН до 1 Н, измеряемых перемещений – до 2 мм с разрешением 0.05 мкм.

Фурье-спектрометр дает возможность за одно измерение определять модуль упругости в широком интервале частот. Нижняя граница частотного диапазона $f_н$ задается временем накопления сигнала t, так что $f_н \sim 1/t$. Как показал опыт работы, реально проводить измерения в области частот до 10^{-3} Гц. Верхняя граница частотного диапазона ограничена частотой оцифровки сигналов и аппаратными особенностями прибора. Для разработанного прибора верхняя граница рабочего интервала частот составляла 1 Гц.

Область измерения компонент модуля сдвига зависит от геометрии измерительной ячейки, характеристик электромагнитного привода, параметров электронной схемы измерения перемещения.

Испытания показали, что рабочий диапазон по действительной и мнимой компонентам модуля сдвига составил 10 Па – 50 МПа при погрешности измерения не более 5%.

Прибор был прокалиброван по ряду полимерных жидкостей со стабильными реологическими характеристиками в интервале значений модуля сдвига от 10^2–10^5 Па. Результаты находятся в хорошем соответствии с данными, полученными на приборах "RheoStress 600" (фирма "Haake", Германия) и "ПИРСП-3" (специальное конструкторское бюро ИНХС РАН, Россия).

При испытании полимерных материалов, находящихся в нетекучем (твердообразном) состоянии, диапазон измерения компонент комплексного модуля Юнга составляет 10 кПа – 100 ГПа в зависимости от способа деформирования образцов. Для измерения модуля Юнга высокоэластических материалов наиболее удобен метод прогиба мембраны, поскольку при сопоставимых прогибе и толщине силовая реакция мембраны в этом случае значительно выше, чем в методе трехточечного изгиба пластинки. Для высокомодульных материалов оптимален метод трехточечного изгиба, который был апробирован на тонких пластинках меди и стали.

Зазор между штоком и основанием в реологических экспериментах устанавливается в 1/10 диаметра штока, что равно ~200 мкм. Для обеспечения линейности отклика амплитуда (точнее, дисперсия) перемещений не превышает 2 мкм, что составляет не более 1/10 от величины зазора. Аналогичные условия соблюдаются при тестировании твердых материалов. В приборе применена система слежения за постоянством рабочего зазора или статического начального прогиба пластинки или мембраны. В течение всего времени измерения средняя величина зазора (прогиба) не изменяется вне зависимости от про-

цессов, происходящих в материале. Вклад в силовое воздействие, вносимый системой слежения, учитывается на аппаратном уровне прибора.

Фурье-спектрометр оснащен термокриокамерой и контроллером температуры. Это позволяет проводить наряду с частотным температурное сканирование образцов в диапазоне –150...+300°C со скоростью нагревания 0.1–10 град/мин.

Важная особенность разработанного прибора состоит в том, что он дает возможность измерять вязкоупругие свойства с использованием малых количеств вещества. Для сравнения, если для проведения испытаний на коммерческом приборе MFR 2100 минимальная величина загрузки составляет порядка 100 мкл, то в разработанном приборе – всего 0.25 мкл (при диаметре плоскости 1.8 мм и толщине зазора 100 мкм). Это позволяет проводить анализ вязкоупругих свойств веществ, получаемых в микроколичествах, например, чистых проб веществ, получаемых хроматографическим способом.

Толщина пленок материалов, тестируемых методами твердотельной спектрометрии, может составлять 10 мкм, а размер пластинки 2 × 10 мм. Поэтому называть разработанный прибор можно с полным основанием микро-фурье-спектрометром.

Малые количества вещества, используемые для реометрии, и низкие частоты (до 1 Гц), применяемые в данном приборе, позволяют пренебречь инерционным эффектом при динамических испытаниях, который для больших измерительных ячеек на высоких частотах необходимо учитывать в явном виде.

Таким образом, основные особенности и отличия описываемого ниже прибора, реализованные при его разработке, состоят в следующем:

– прибор предназначен для измерения реологических свойств в широком температурном диапазоне, что предполагает возможности его применения для исследования полимерных материалов, находящихся в различных состояниях – от жидкого до твердого;

– деформирование осуществляется при одноосном сжатии образца с малыми амплитудами деформации; поэтому можно не только существенно упростить механическую часть установки, но и совместить механические измерения с оптическими наблюдениями за поведениями образца;

– конструкция прибора позволяет проводить измерения с минимальными количествами материала, что существенно важно при испытаниях новых материалов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Описываемый прибор дает возможность задавать не только усилие, но и деформацию. Для этого предусмотрен режим обратной связи по величине деформации, в котором прибор представляет собой прецизионный измеритель силы (с разрешением 0.1 мкН). В режиме заданного положения штока сила измеряется по величине тока, текущего в обмотках электромагнитного привода.

Это обстоятельство позволяет решать ряд дополнительных задач. Например, задавая различное положение штока, можно измерять поверхностное натяжение жидкости, находящейся между плоскостями измерительной ячейки (при оптическом контроле угла смачивания). В частности, применительно к фурье-реометру, используя данный метод измерений, можно поддерживать заданный средний по времени рабочий зазор и автоматически учитывать (компенсировать) силу поверхностного натяжения, возникающую на периферии измерительной ячейки. Иными словами, исключается вклад поверхностного натяжения при определении модуля упругости сдвига в режиме осциллирующих колебаний.

С помощью описываемого прибора, используя режимы задаваемого усилия или деформации, можно реализовать различные методы квазистатических испытаний полимерных материалов – режимы релаксации напряжения и ползучести.

Еще одна уникальная возможность разработанного прибора состоит в измерении вязкоупругих свойств полимерных пленок в условиях односторонней диффузии паров растворителя. Анализ кинетики изменения модуля упругости позволяет определять коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерных матрицах, т.е. измерять коэффициенты диффузии механическим методом.

Прибор был также апробирован в качестве установки для изучения пьезоэлектрических свойств полимерных пленок. Суть проводимых испытаний состоит в следующем. На полимерную пленку в вакууме напыляются металлические электроды. Мембрана этой пленки деформируется импульсом воздушного давления. При деформации пленки в результате пьезоэффекта на поверхности пленки образуются заряды. Одновременно регистрируются импульс давления (распределенной силы, действующей на мембрану), прогиб мембраны и временной профиль поверхностного электрического потенциала. По первым двум параметрам рассчитываются механические напряжения (а также его фурье-компоненты), возникающие в мембране при ее деформации. По третьему параметру – фурье-компоненты плотности поверхностного заряда. Это позволяет определить комплексный коэффициент передачи пьезоэлектрического преобразователя.

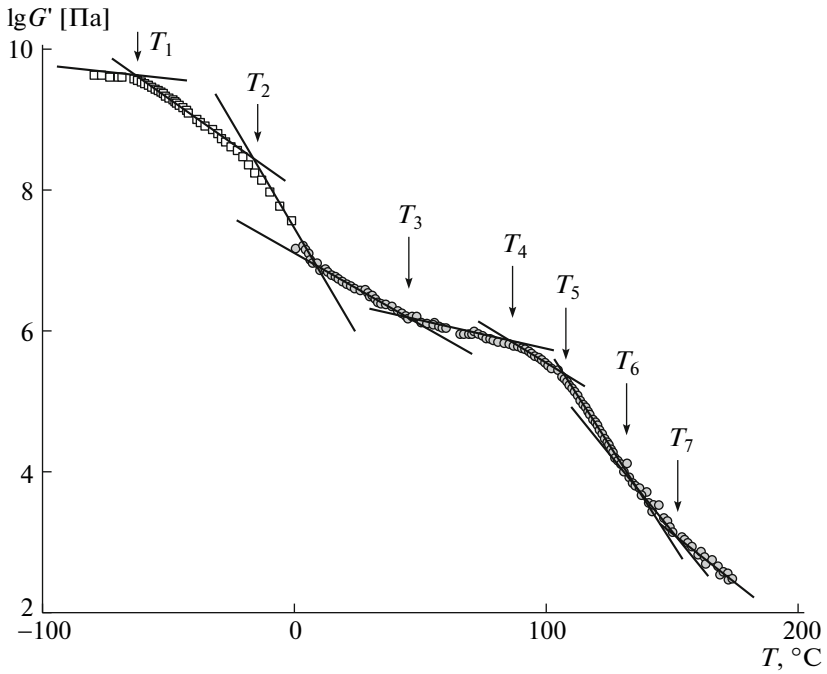


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости композиции ГПЦ–ПЭГ400.

При подаче импульса напряжения на электроды мембрана работает как актуатор – деформируется в результате электрострикционного эффекта, следовательно, с помощью прибора можно изучать кинетику электрострикции в электроактивных полимерных материалах.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА

Исследование релаксационного и фазового состояния полимерных систем

Методом динамического механического анализа было исследовано релаксационное (рис. 3) и фазовое поведение растворов гидроксипропилцеллюлозы (**ГПЦ**) в ПЭГ различной ММ. Как видно, использование прибора позволяет получать в одном эксперименте значения модуля упругости, изменяющиеся в диапазоне до восьми (!) десятичных порядков. Полученные данные были сопоставлены с результатами микроинтерферометрии и поляризационной микроскопии. Совокупность оптических и механических характеристик дала возможность построить обобщенные "фазово-релаксационные" диаграммы изученных бинарных систем. Подробное обсуждение фазовой диаграммы и отнесение точек, отмеченных на рис. 3, см. в работе [3].

Исследование релаксационных свойств и долговечности адгезивов, чувствительных к давлению

Квазистатические испытания в режиме ползучести образцов под нагрузкой были проведены при исследовании адгезивов биомедицинского назначения, чувствительных к давлению. Эти материалы зачастую обладают хладотекучестью, что ограничивает их срок хранения. Необходимо было установить параметр, определяющий хладотекучесть таких материалов. Исследование ползучести композиций поливинилпирролидон (**ПВП**)–ПЭГ в сочетании с температурными динамическими испытаниями показало, что мерой хладотекучести может служить доля необратимой деформации, измеренная в области высокоэластического состояния (рис. 4).

Кроме того, было установлено, что в спектре ползучести присутствуют две составляющие $h = h_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ с существенно различающимися временами $\tau_1 = 8$ с, $\tau_2 = 327$ с. Наибольшее время было соотнесено с характерным временем жизни надмолекулярной структуры комплекса, образованного водородными связями.

Другим принципиальным моментом исследования является нахождение адекватного критерия для адгезивов, по которому их следует классифицировать как материалы, чувствительные к давлению. Такой критерий может быть сформу-

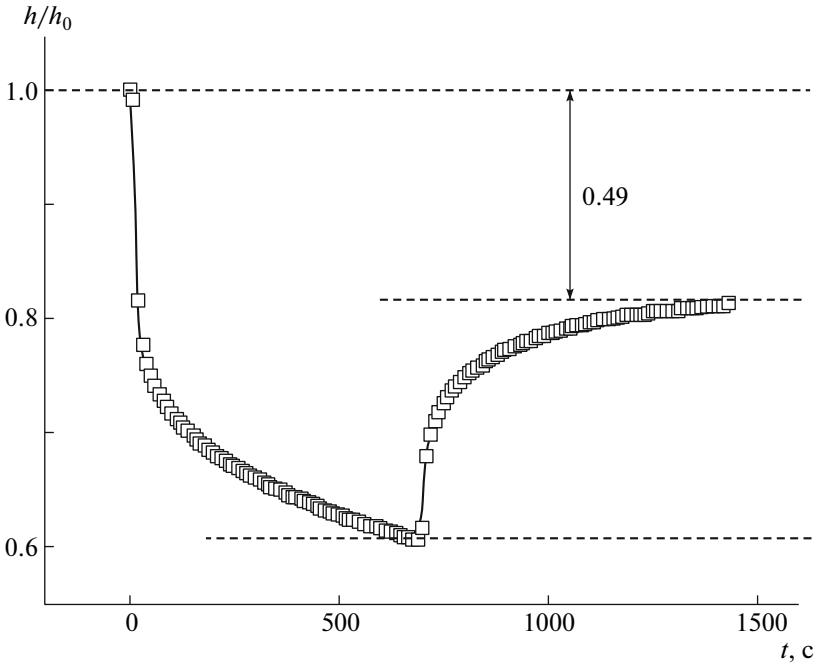


Рис. 4. Кривые ползучести и восстановления композиции ПВП–ПЭГ. Стрелками показана доля необратимой деформации при 25°C.

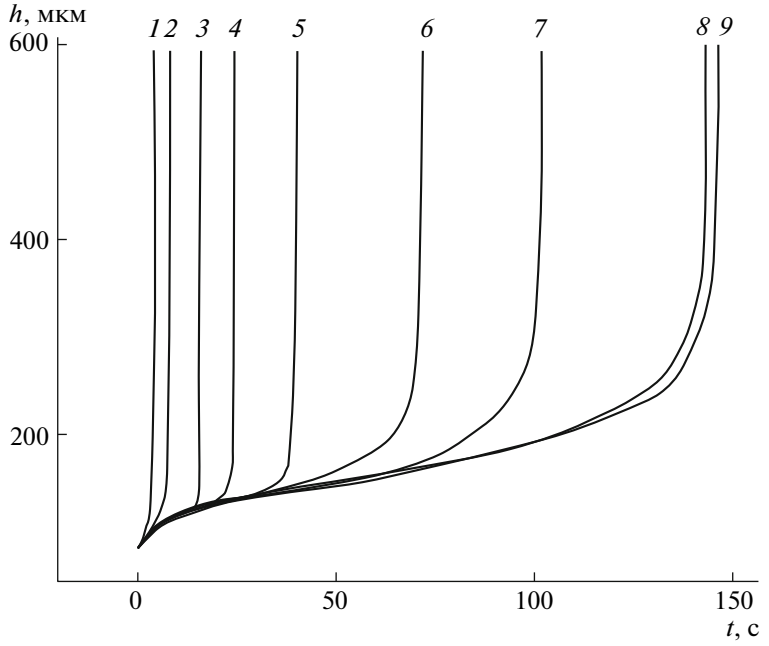


Рис. 5. Деформационные кривые адгезива ПВП–ПЭГ как функция времени контакта. Напряжение сжатия 4 кПа, растяжения 48 кПа. Время контакта 5 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 50 (*4*), 100 (*5*), 300 (*6*), 600 (*7*), 1200 (*8*) и 3600 с (*9*).

лирован, исходя из принципа наименьшего действия, при котором разрушается адгезионный контакт. Этот критерий применительно к процессу разрушения адгезионного контакта определяется как произведение работы сил адгезии на время жизни адгезионного контакта (долговечность). Использование механического фурье-спектрометра позволяет измерить работу разрушения адгезионного контакта, а также временные характеристики процесса деформирования адгезивов.

На рис. 5 приведены деформационные кривые адгезива ПВП–ПЭГ в зависимости от времени

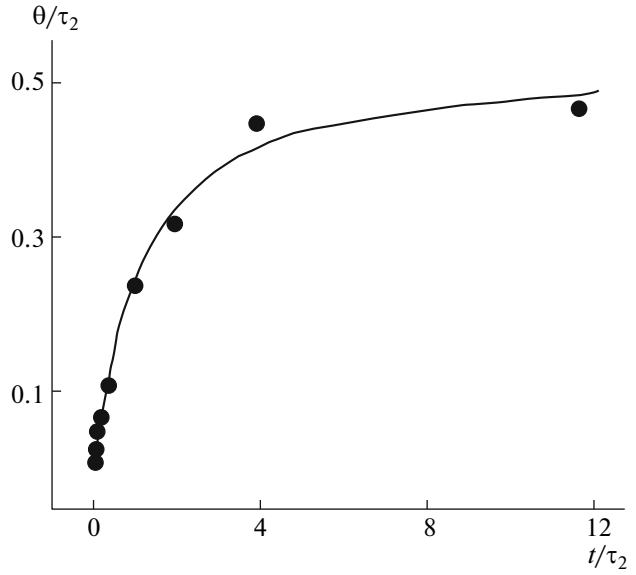


Рис. 6. Долговечность адгезионного контакта как функция времени контакта. Обе величины нормированы на наибольшее время релаксации τ_2.

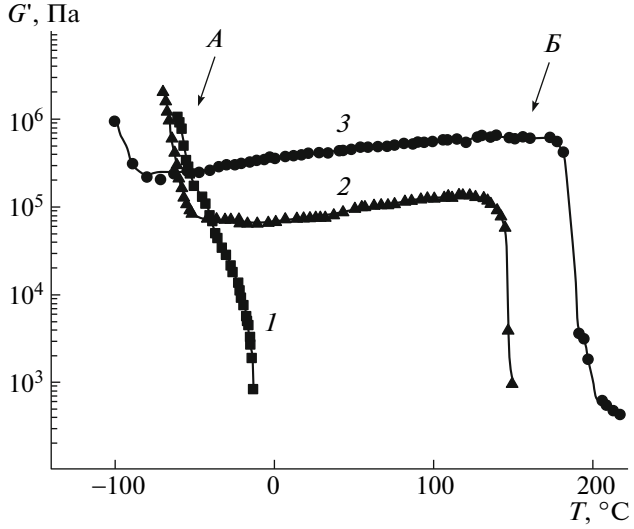


Рис. 7. Температурные зависимости динамического модуля упругости дендримеров 1, 2 и 3 на частоте 0.63 Гц. *А* – стеклование, *Б* – высокотемпературный переход.

формирования контакта при фиксированном напряжении сжатия. Видно, что на малых временах адгезив ведет себя как упругое тело, а на больших, сопоставимых с наибольшим временем ползучести, как жидкость. Кроме того, на деформационных кривых отчетливо проявляется момент разрушения контакта, что позволяет установить долговечность адгезионного контакта.

Зависимость долговечности адгезионного контакта ПВП–ПЭГ от времени контакта, где обе величины нормированы на наибольшее время релаксации τ_2, представлена на рис. 6. Из рисунка следует, что долговечность адгезионного контакта определяется релаксационными свойствами надмолекулярной структуры комплекса: при отношении времени формирования контакта к времени ползучести >4 долговечность контакта ограничена. Ограниченной сверху является также работа сил адгезии.

Реология дендримеров

В настоящее время весьма актуально изучение реологического поведения наноразмерных полимерных и коллоидных систем, к которым относятся, в частности, дендримеры. При этом приходится решать сложную экспериментальную задачу, поскольку, как правило, имеются лишь микроколичества исследуемых веществ, получаемых хроматографическим методом. Стандартные реологические приборы для таких целей не подходят, поскольку минимальная загрузка рабочего узла приборов обычно составляет величину порядка 100 мг, а исследуемая проба – доли миллиграмма. Разработанный фурье-реометр позволяет осуществить испытания таких малых проб вещества, так как его рабочая ячейка имеет объем доли микролитра. Ниже приведены примеры получаемых экспериментальных результатов, а подробному обсуждению их физического смысла и соотнесению со структурой материалов посвящена публикация [4].

Проиллюстрируем экспериментальные возможности микро-фурье-реометра на примере карбосилановых дендримеров пятой генерации с различным типом концевых групп: с ундецильными концевыми группами (дендример 1), с ундецильными концевыми группами и силоксановой развязкой (дендример 2) и с олигосилоксановыми концевыми группами (дендример 3). Пример результатов измерений динамического модуля сдвига в широком интервале температур (релаксационных состояний) от области стеклования до расплава показан на рис. 7. Полученные данные позволили разделить дендримеры на две группы в зависимости от наличия плато, характерного для идеальных эластомеров.

На рис. 8 приведены частотные зависимости динамического модуля упругости дендримеров 1, 2 и 3 при $T = 25$°C и амплитуде относительной деформации образцов $\gamma = 0.1\%$. Видно, что частотные зависимости динамических модулей упругости существенно различны. Для дендримера 1 модуль упругости увеличиваются почти на два порядка при возрастании частоты от 0.01 до 100 Гц, а у дендримеров 2 и 3 зависимость $G'(\omega)$ выражена крайне слабо.

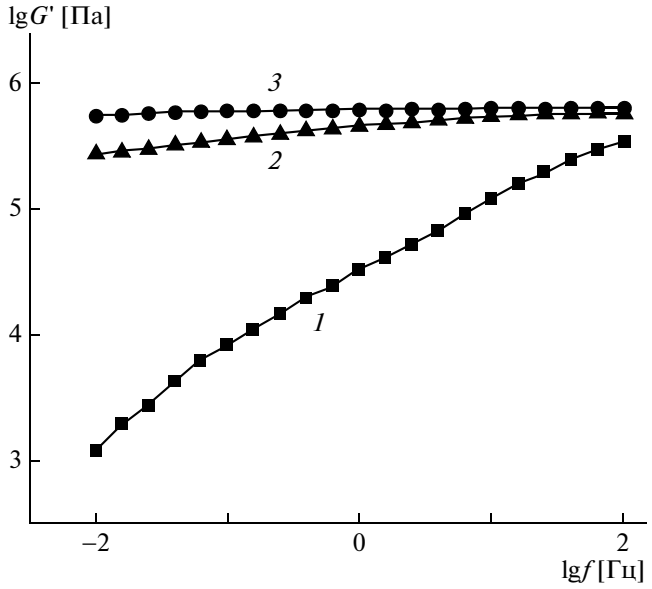


Рис. 8. Частотные зависимости динамического модуля упругости дендримеров 1, 2 и 3 при 25°C. Относительная деформация $\gamma = 0.1\%$.

Сильная частотная зависимость отражает резкое падение модуля упругости образца 1 на рис. 7, которое демонстрирует, что при комнатной температуре дендример 1 ведет себя подобно низкомолекулярной жидкости. Вязкоупругое поведение дендримеров 2 и 3 в линейной области деформирования аналогично поведению линейных полимеров, у которых существует плато высокоэластичности. Таким образом, на приведенном примере отчетливо прослеживается принцип температурно-временного соответствия релаксационных состояний дендримеров.

Режим испытаний, осуществляемый на механическом спектрометре, основан на деформации среды между двумя параллельными плоскостями. Это позволяет измерять пределы текучести структурированных систем. При сжатии среды по мере уменьшения зазора может достигаться состояние, при котором вязкопластическая среда перестает течь. По величине приложенной сжимающей нагрузки и величине достигнутого зазора можно оценить предел текучести. При таком виде испытаний физическая сетка контактов материала не разрушается (как это бывает при испытаниях на сдвиг или растяжение), а наоборот – формируется. Иными словами, можно изучать особенности кинетики формирования структурного каркаса исследуемого материала.

Пример результатов, полученных таким методом для описанной серии дендримеров, показан на рис. 9. Проведенные эксперименты позволили установить наличие пределов текучести для всех трех исследованных образцов.

Механическое поведение полимерных пленок при абсорбции растворителя

Использование для измерений вязкоупругих свойств по методу трехточечного изгиба тонких

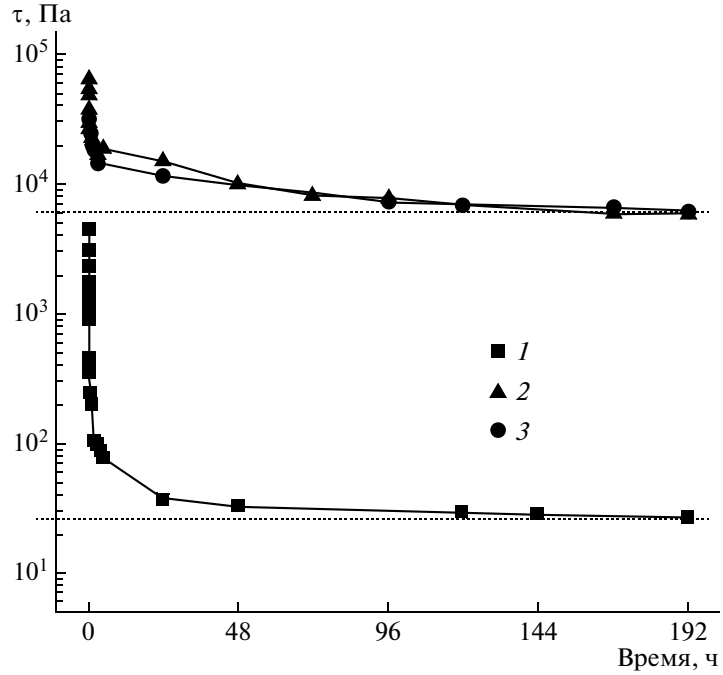


Рис. 9. Зависимость напряжения сдвига дендримеров 1, 2 и 3 от времени в условиях плоскопараллельного сжатия при 25°C. Пунктирные линии – предел текучести дендримеров.

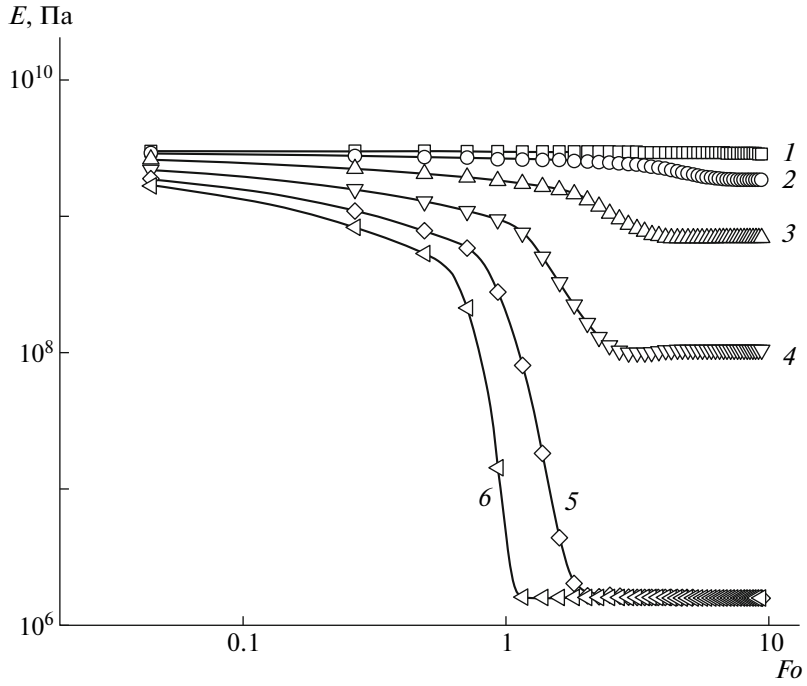


Рис. 10. Зависимости эффективного модуля упругости пленки от числа Фурье при концентрации паров растворителя 0.35 (*1*), 0.45 (*2*), 0.55 (*3*), 0.65 (*4*), 0.75 (*5*) и 0.85 моль/м^3 (*6*). $c_{cr} = 0.5$ моль/м^3.

пластинок и закрепленных по ободу мембран дает возможность исследовать изменение механических свойств материала в условиях абсорбции паров растворителя и изучать процессы диффузии низкомолекулярных веществ механическим методом.

В обоснование предлагаемого метода было положено решение сопряженной упруго-диффузионной задачи расстекловывания полимерной матрицы в процессе диффузии паров растворителя через тонкую пленку:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(-D\nabla c) = 0$$

$$\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nabla C\nabla u = F$$

При этом полагали, что модуль упругости E в процессе стеклования и коэффициент диффузии D описываются ступенчатой функцией Хевисайда $H(c - c_{cr}, s)$

$$E(c) = E_g\left[(1 - H\left(c - c_{cr}, s\right)) + 0.001\right]$$

$$D(c) = D_{el}\left[(1 - H\left(c_{cr} - c, s\right)) + 0.1\right],$$

где c_{cr} – критическая концентрация паров растворителя; s – параметр, который характеризует плавность перехода; E_g – модуль упругости материала в стеклообразном состоянии; D_{el} – коэффициент диффузии пленки после расстекловывания (в высокоэластическом состоянии).

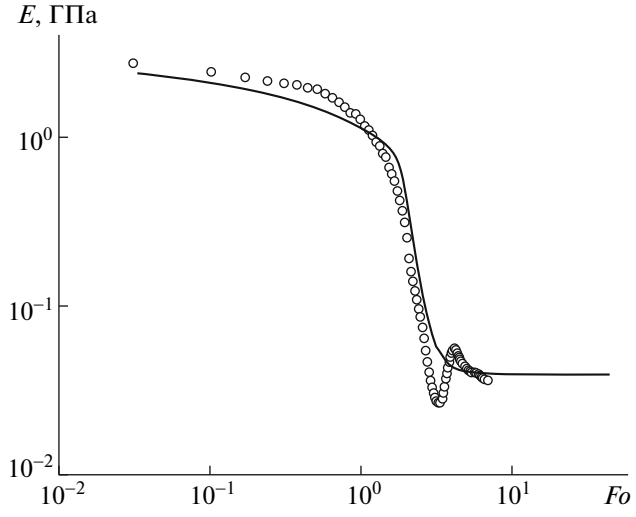


Рис. 11. Сопоставление расчетных (кривая) и экспериментальных (точки) зависимостей модуля упругости от числа Фурье.

Равновесная зависимость эффективного модуля пленки как функция безразмерного времени – числа Фурье $t \xrightarrow{t/\tau} Fo = \frac{tD}{L^2}$ при различных концентрациях паров растворителя в окружающей среде приведена на рис. 10. Анализ полученных кривых показывает, что процесс расстеклования (резкое уменьшение модуля упругости) зависит от концентрации паров и при высоких ее значе-

ниях завершается при $Fo = 1$. Сдвиг кривых в сторону больших чисел Фурье при меньших концентрациях паров растворителя обусловлен зависимостью коэффициента диффузии от состояния полимерной матрицы. Таким образом, удается изучать процесс стеклования в парах растворителя и определять параметры массопереноса молекул растворителя в полимерной матрице.

В качестве модельного объекта для проверки соответствия теоретических представлений и экспериментальных данных были взяты пленки ПВС марки Celvol 205 с $M = 3.5 \times 10^4$. На рис. 10 приведены расчетные (сплошные линии) и экспериментальные значения модуля упругости пленки в зависимости от числа Фурье. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных было получено, если принять значения $D_{el} = 8.5 \times 10^{-14}$ м^2/с, $s = 0.125$ и $c_{cr} = 0.65$.

Авторы выражают благодарность А.Я. Малкину за участие в обсуждении материалов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малкин А.Я., Бегишев В.П., Мансуров В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 869.
2. *Malkin A.Ya.* // Rheol. Acta. 2004. V. 43. № 1. P. 1.
3. *Толстых М.Ю., Макарова В.В., Семаков А.В., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 2. С. 228.
4. *Миронова М.В., Семаков А.В., Музафаров А.М., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52. № 11. С. 1960.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 448–455

КАТАЛИЗ

УДК 541(64+127):547.241:546.74

ДИБРОМИД N-АЛЛИЛ-*БИС*-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)АМИД НИКЕЛЬ КАК КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА[1]

© 2011 г. И. С. Ильичев*, М. В. Москалев*, А. Н. Корнев, В. В. Сущев**, О. А. Матвеева*, Д. Ф. Гришин***

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5*

***Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

Поступила в редакцию 29.01.2010 г.
Принята в печать 02.09.2010 г.

Изучены особенности полимеризации ММА в присутствии каталитической системы на основе комплекса $CH_2=CHCH_2N(PPh_2)_2NiBr_2$, содержащего в координационной сфере никеля бидентатный фосфиновый лиганд. Проведен сравнительный анализ активности указанного комплекса и каталитической системы на основе $NiBr_2(PPh_3)_2$ с монодентатным лигандом при атоме никеля в синтезе ПММА. Предложена схема протекания полимеризации в присутствии $CH_2=CHCH_2N(PPh_2)_2NiBr_2$.

Комплексы переходных металлов находят широкое применение в полимеризации в условиях радикального инициирования, включая контролируемый синтез макромолекул [1, 2]. В частности, использование солей никеля, в том числе его фосфиновых комплексов, в ряде случаев позволяет проводить контролируемую радикальную полимеризацию ММА [3–6], бутилметакрилата [4] , бутилакрилата [5, 6], метилакрилата [6] и стирола [7], а также сополимеризацию некоторых (мет)акриловых мономеров [5, 6] в относительно мягком температурном интервале (60–85°C). При этом в качестве катализаторов традиционно используют комплексы никеля с монодентатными лигандами, например $NiBr_2(PPh_3)_2$ [3, 5] и $NiBr_2(PBu_3)_2$ [6]. Информация о влиянии комплексов никеля с бидентатными фосфиновыми лигандами на закономерности полимеризации виниловых мономеров в литературе практически отсутствует.

Вместе с тем известно, что именно лигандное окружение центрального атома в ряде случаев оказывает заметное влияние на реакционную способность комплексов переходных металлов [8, 9]. Соединения никеля не являются исключением. Так, замена монодентатного трифенилфосфинового лиганда (Ph_3P) на бидентатный 1,2-*бис*-(дифенилфосфино)этан (**dppe**) в комплексах никеля способствует повышению активности и селективности этих соединений как катализаторов в реакции Кумады–Корью [10, 11]. Напротив, наличие лиганда dppe в комплексе никеля $dppeNiX_2$ уменьшает его каталитическую активность в реакциях присоединения и внедрения алкенов [12].

Исследования низковалентных комплексов никеля в полимеризации виниловых мономеров немногочисленны и в основном касаются использования соединений Ni^0 в сочетании с бензилгалогенидами для полимеризации стирола [13], комплекса $Ni[(P(OPh)_3]_4$ для синтеза ПММА в присутствии CCl_4 [14], а также применения $Ni(PPh_3)_4$ в полимеризации ММА [15].

Ранее показано [16–18], что система $NiX_2(PPh_3)_2/Zn$ в сочетании с йодбензолом обеспечивает протекание полимеризации ММА и стирола в контролируемом режиме до глубоких

[1] Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (2009–2013 гг.).

E-mail: ilis@uic.nnov.ru (Ильичев Илья Сергеевич).

Таблица 1. Полимеризация ММА в присутствии All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$/PhI (опыты 1–4 – без цинка, опыты 5–9 – с цинковой пылью в количестве 5 моль/100 молей ММА) (мольное соотношение ММА : All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$: : Ph-I = 100 : 0.04 : 2.5)

Опыт, №	Время, ч	Выход ПММА, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	3	4.0	405	1159	2.9
2	11	9.0	568	1461	2.6
3	15	10.0	493	1481	3.0
4	18.5	12.5	615	1740	2.8
5	3	8.5	153	996	6.5
6	6	15.0	228	993	4.3
7	11	25.0	266	1264	4.7
8	15	32.5	317	1515	4.8
9	18.5	37.5	309	1546	5.0

Примечание. Здесь и в табл. 2 [ММА] = 9.15 моль/л, [PhI] = 2.5 моль/100 молей ММА, $T = 65$°C.

степеней превращения за 5–10 ч при 65–70°C. При этом было установлено, что металлокомплексный катализатор принимает непосредственное участие в стадии роста цепи и оказывает заметное влияние на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси. Полимеризация ММА с участием системы на основе комплекса никеля с бидентатным лигандом (dppe$NiBr_2$/Zn) протекает значительно медленнее [19], чем в присутствии $NiBr_2(PPh_3)_2$, что обусловлено влиянием бидентатного лиганда (dppe) на реакционную способность комплексов никеля. В настоящей статье приведены результаты исследования полимеризации ММА в присутствии катализатора All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ (All – аллил), также содержащего в своем составе бидентатный лиганд. Причем в отличие от dppe атомы фосфора в указанном лиганде жестко связаны между собой через атом азота, что может оказывать существенное влияние как на стадию инициирования, так и на возможное участие металлокомплекса в стадии роста цепи. Кроме того, в структуре этого лиганда присутствует аллильный фрагмент, способный активно влиять на радикальные процессы, протекающие в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Йодбензол, гексан, хлороформ – сушили прокаленным хлоридом кальция, перегоняли при атмосферном давлении, галогенпроизводные хранили в темном сосуде [20]. Температура кипения всех растворителей соответствовала литературным данным [21].

Оксид алюминия и $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ (коммерческие продукты квалификации х.ч.) использовали без предварительной очистки.

ММА отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, затем водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлоридом кальция, очищали вакуумной перегонкой [22].

Комплекс All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ получен согласно методике [23], комплекс $NiBr_2(PPh_3)_2$ синтезирован по прописи [24] из $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ и трифенилфосфина в бутаноле. Трифенилфосфин перекристаллизовывали из этанола.

Активирование цинковой пыли осуществляли по Клемменсену [25] с помощью раствора соляной кислоты.

Методика эксперимента

Точные навески цинковой пыли (0.0585 г), All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ (0.0046 г) помещали в ампулы с магнитной мешалкой, затем добавляли расчетное количество ММА (1.91 мл) и йодбензола (0.05 мл) (табл. 1, опыты 5–9). Ампулу присоединяли к вакуумной установке и трижды дегазировали, применяя для охлаждения жидкий азот. После этого ампулу запаивали и помещали в термостат с температурой 65°C. По истечении заданного времени ампулу вынимали из термостата, вскрывали, декантировали раствор с осадка на дне ампулы, дважды промывали осадок небольшим количеством хлороформа и соединяли полученную жидкость с ранее декантированным раствором. Остаток промывали хлороформом и фильтровали на складчатом фильтре, после чего вливали фильтрат при перемешивании в гексан. При этом полимер выпадал в осадок. Для очистки ПММА от остатков мономера и инициатора его переосаждали из раствора в хлороформе, а для отделения неорганических примесей раствор полимера в хлороформе пропускали через 5-миллиметровый

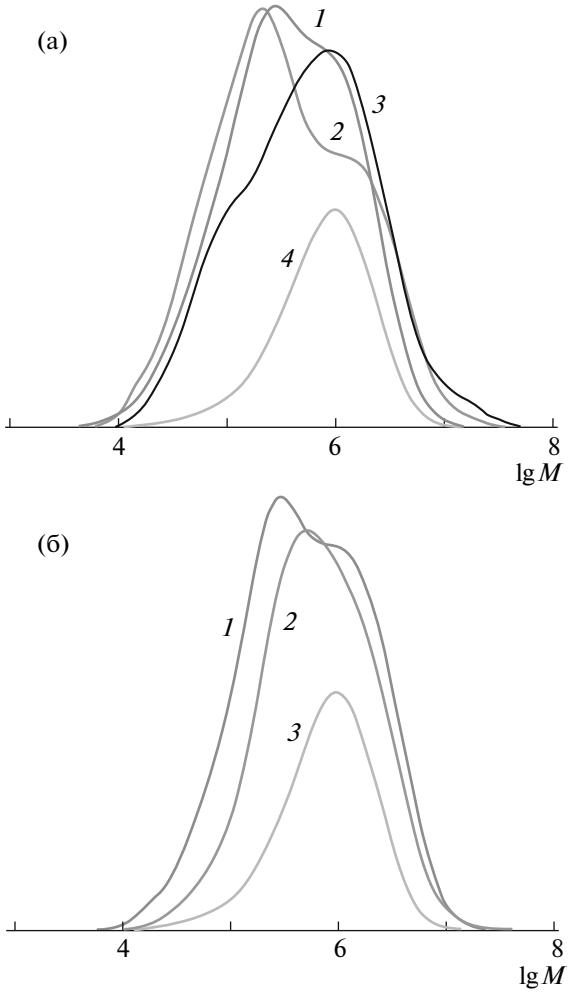


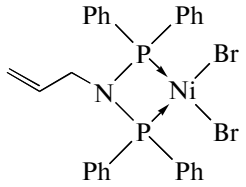
Рис. 1. Кривые ММР образцов ПММА, полученных в присутствии системы All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn/Ph-I. а – Мольное соотношение ММА : All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$: : Zn : Ph-I = 100 : 0.04 : 5: 2.5 (*1*), 100 : 0.07: 5 : 2.5 (*2*), 100 : 0.125 : 5 : 2.5 (*3*) и 100 : 0.04 : 0 : 2.5 (*4*), выход ПММА 9 (*1–3*) и 4% (*4*); б – мольное соотношение ММА : All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$: Zn : Ph-I = 100 : 0.04 : 2.5 : : 2.5 (*1*), 100 : 0.07 : 2.5 : 2.5 (*2*) и 100 : 0.04 : 0 : 2.5 (*3*). Выход ПММА 9 (*1*, *2)* и 4% (*3*). Кривые нормированы на конверсию.

слой крупнозернистого Al_2O_3, нанесенного на фильтр Шотта, и промывали чистым хлороформом. Образцы полимеров сушили в вакууме до постоянной массы.

ММ и ММР полиметилметакрилата определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе "Knauer" (Германия) с линейной колонкой "Linear-2" ("Phenomenex", США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр "RI Detector K-2301" и УФ-детектор с рабочей длиной волны 254 нм. Скорость потока элюента (ТГФ) 1 мл/мин, $T = 25°C$. Для калибровки применяли узкодисперсные стандартные образцы ПММА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризацию ММА с использованием комплекса Ni(II) проводили в среде мономера с добавками цинка и йодбензола при 65°C в течение 3 ч. Структурная формула используемого комплекса



All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$

Установлено, что при проведении полимеризации ММА в присутствии All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ и йодбензола как инициатора при мольном соотношении ММА : Zn : Ph-I : [Ni] = 100 : 5 : 2.5 : 0.04 при 65°C за 3 ч конверсия не превышает 10%. При увеличении концентрации никелевого комплекса с 0.04 до 0.125 мол. % выход ПММА за 3 ч практически не изменяется, а при использовании комплекса Ni(II) в концентрации свыше 0.125 мол. % наблюдается понижение выхода полимера. Тем не менее даже в присутствии 0.04 мол. % All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ в сочетании с цинком и йодбензолом полимеризация ММА протекает до глубокой степени превращения. Так, за 30 ч при 65°C выход ПММА превышает 60%. При этом реакционная смесь затвердевает уже через 10 ч.

Интересно, что, как и в случае с $(PPh_3)_2NiBr_2$ [17], полимеризация ММА с использованием All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ возможна и без применения цинковой пыли. Тогда выход полимера понижается более чем в 2 раза по сравнению с полимеризацией в присутствии цинка. Следовательно, восстановление комплекса никеля цинком приводит к более активному зарождению каталитических центров полимеризации.

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА, синтезированных на каталитической системе на основе All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$, при различном содержании как комплекса никеля, так и цинка (рис. 1), свидетельствует о том, что ММР полимеров, полученных с добавкой цинковой пыли, имеет бимодальный характер, что позволяет предположить наличие двух параллельных механизмов роста полимерных цепей. При этом высокомолекулярная мода ($M_n = 8 \times 10^5$) практически не изменяется при варьировании содержания никелевого комплекса и цинка и соответствует моде полимера, полученного в отсутствие цинка. Таким образом, при полимеризации ММА в присутствии All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ протекает процесс, приводящий к образованию высокомолекулярной фракции с участием двухвалентного никелевого комплекса как в случае применения избыточных количеств цинка, так и в его

Таблица 2. Полимеризация ММА в присутствии каталитических систем на основе All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/PhI/Zn (опыты 1 и 2) и $NiBr_2(PPh_3)_2$/PhI/Zn (опыты 3 и 4)

Опыт, №	Количество металлов (моль/100 молей ММА)		Выход ПММА, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
	Zn	Ni			
1	2.5	0.070	9.5	192	5.9
2	5.0	0.125	8.5	190	7.5
3	2.5	0.125	19	22	2.8
4	5.0	0.125	20	23	2.6

отсутствие. Увеличение содержания цинка и концентрации никелевого комплекса в системе (рис. 1) приводит к понижению ММ низкомолекулярной фракции. Так, повышение концентрации цинка с 2.5 до 5 мол. % вызывает соответствующее уменьшение M_n низкомолекулярной моды ПММА с 468×10^3 до 245×10^3, а высокомолекулярной моды с 1 млн. до 851×10^3 при мольном соотношении ММА : Ph-I : [Ni] = 100 : 2.5 : 0.04. Аналогично, с ростом концентрации никелевого комплекса с 0.04 по 0.125 мол. % при мольном соотношении ММА : Ph-I : Zn = 100 : 2.5 : 5 наблюдается падение M_n низкомолекулярной моды ПММА с 245×10^3 до 105×10^3.

Ранее показано [17], что система $NiBr_2(PPh_3)_2$/Zn также вызывает полимеризацию ММА в сравнимых условиях. Для сопоставления активности системы All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn и $NiBr_2(PPh_3)_2$/Zn в табл. 2 приведены результаты полимеризации ММА в присутствии $NiBr_2(PPh_3)_2$/Zn в условиях, аналогичных для реакции с применением All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn. Как следует из представленных данных, в рассматриваемом диапазоне концентрации NiL_n конверсия ММА выше в случае применения $NiBr_2(PPh_3)_2$, чем при использовании комплекса никеля All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$. Таким образом, в сопоставимых условиях активность комплекса с монодентатным лигандом несколько выше, чем производного никеля с бидентатным лигандом.

Для объяснения характера изменения кривых ММР полимеров и вклада каждого из двух механизмов роста цепей была изучена скорость полимеризации ММА на каталитической системе All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn/PhI с мольным соотношением компонентов 0.04 : 5 : 2.5 и 0.04 : 0:2.5 (100 мол. ч. ММА). Соотношения были подобраны на основании описанных выше результатов опытов и кривых ММР полученных образцов полимера (рис. 1). Поскольку в интервале 0.04–0.125 мол. % никелевого комплекса выход ПММА изменяется незначительно, в дальнейшем мы использовали минимальную концентрацию All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$ (0.04 мол. %).

Результаты полимеризации ММА с использованием каталитической системы All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/Ph-I в отсутствие и с применением цинка приведены в табл. 1. Установлено, что процесс полимеризации протекает равномерно без автоускорения как в случае использования цинка в качестве восстановителя, так и без него (рис. 2а). При этом логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мо-

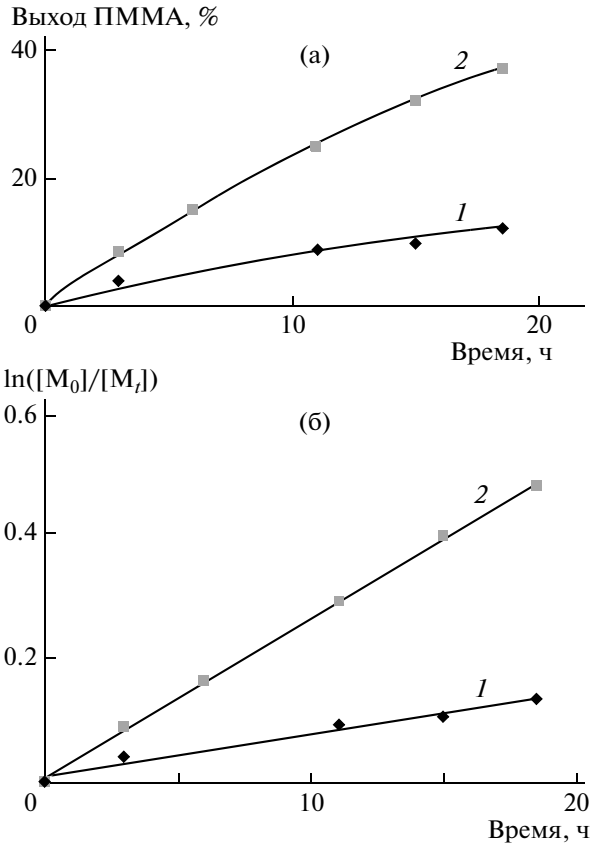


Рис. 2. Зависимость выхода ПММА (а) и $\ln([M]_0/[M]_t)$ (б) от времени полимеризации ММА в отсутствие (*1*) и в присутствии цинковой пыли в системе All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn/Ph-I (*2*). Мольное соотношение ММА : All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$: Zn : Ph-I = = 100 : 0.04 : 5 : 2.5, $T = 65°C$.

номера $[M]_0$ к текущей $[M]_t$ от времени носит линейный характер (рис. 2б); т.е. количество реакционных частиц остается постоянным в течение всего процесса, а порядок полимеризации по мономеру равен единице.

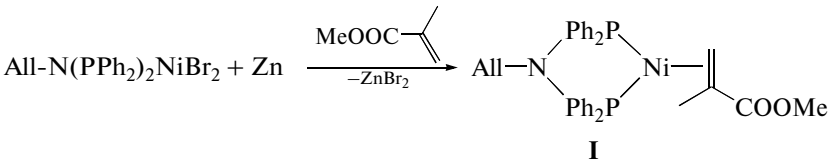
Из полученных кинетических кривых рассчитаны эффективные константы скорости полимеризации при 65°C для обоих рассматриваемых случаев. Так, в первом случае (без цинка) $k_{эф} = 1.68 \times 10^{-6}$ л/(моль с), а во втором случае (5 мол. ч. Zn) $k_{эф} = 6.91 \times 10^{-6}$ л/(моль с). Следовательно, полимеризация ММА на системе All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/PhI (без цинка) протекает значительно медленнее.

Кривые молекулярно-массового распределения образцов ПММА, выделенных на разной конверсии мономера, при проведении полимеризации в присутствии All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$ без цинка и с добавкой цинковой пыли представлены на рис. 3. Для первого случая кривые ММР носят унимодальный характер. При этом ММ соответствующих полимеров практически не изменяется с конверсией, что косвенно подтверждает присутствие в системе высокоэффективного регулятора. В рассматриваемом случае им является комплекс All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$, инициирующий полимеризацию ММА за счет генерирования фенильных радикалов из йодбензола (см. схему, приведенную ниже).

В случае полимеризации ММА на аналогичной системе, но с добавкой цинка, наблюдается бимодальное ММР, которое претерпевает изменения с конверсией (рис. 3б). Причем, если ММ высокомолекулярной моды, как и в предыдущем случае, почти не изменяется, то для низкомолекулярной моды наблюдается активное наращивание цепи. Кроме того, мода высокомолекулярной фракции практически, или полностью, соответствует моде полимера, полученного в отсутствие цинка, как по ММ, так и по доле фракции при нормировке кривых на конверсию. Таким образом, при полимеризации ММА на системе All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn/PhI реализуется два независимых друг от друга процесса, один из которых протекает на низковалентных никелевых каталитических центрах, а другой с участием двухвалентного All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$.

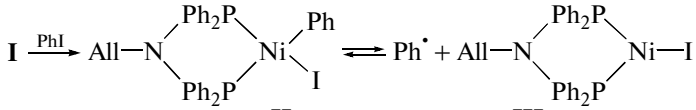
Установлено, что значения среднечисленной молекулярной массы ПММА линейно возрастают с конверсией мономера (рис. 4). Следовательно, совокупность полученных экспериментальных данных, в том числе линейная зависимость конверсии от времени в полулогарифмических координатах (рис. 2б), смещение низкомолекулярной моды в область высоких ММ с конверсией мономера (рис. 3б), линейная зависимость ММ от конверсии (рис. 4), позволяет предположить протекание полимеризации в режиме “живых” цепей.

На основании анализа приведенных выше и полученных ранее результатов исследований механизма полимеризации в присутствии комплексов никеля с монодентатными лигандами [16] логично предположить, что процессы, протекающие в изучаемой системе, могут быть описаны следующей схемой:



(1)

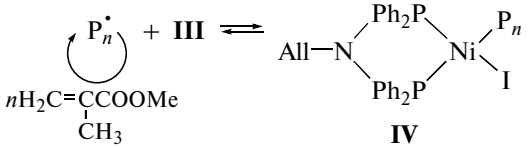
I



(2)

II **III**

(3)



(4)

IV

На первой стадии имеет место восстановление двухвалентного никелевого комплекса $L_nNi^{(II)}Br_2$ до активного нульвалентного катализатора $Ni^{(0)}L_n$ [26, 29]. Полученный восстановленный катализатор I взаимодействует с йодбензолом и образует продукт окислительного присоединения II [26, 30].

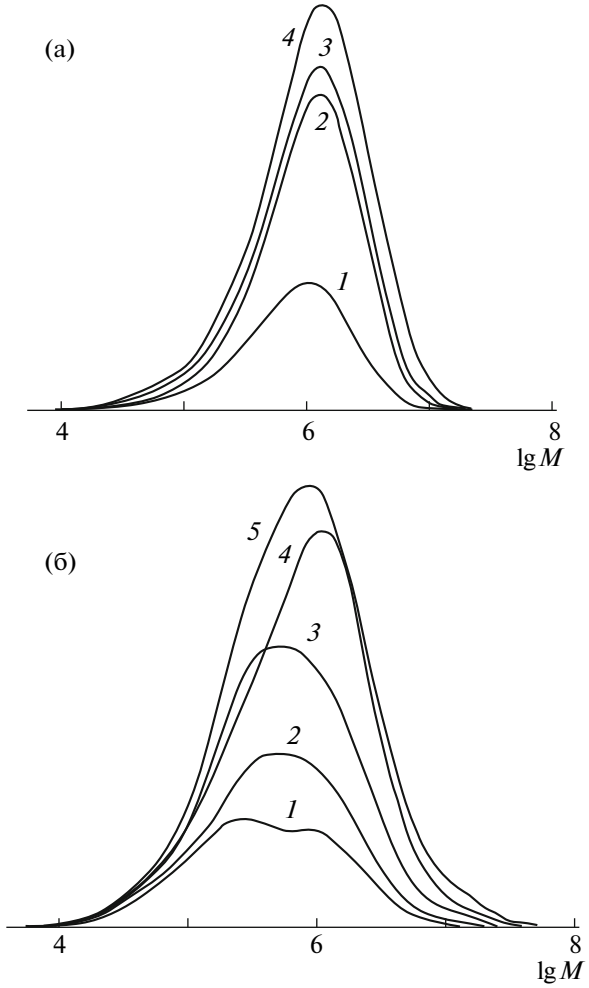


Рис. 3. Кривые ММР образцов ПММА, полученных при 65°C, в отсутствие (а) и в присутствии цинковой пыли в системе All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn/Ph-I (б). Мольное соотношение ММА : All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$: Zn : Ph-I = = 100 : 0.04: 5 : 2.5. а – Выход ПММА 4 (*1*), 9 (*2*), 10 (*3*) и 12.5% (*4*); б – 8.5 (*1*), 15 (*2*), 25 (*3*), 32.5 (*4*) и 37.5% (*5*). Кривые нормированы на конверсию.

Соединение II в свою очередь при распаде генерирует фенильные радикалы [31, 32], инициирующие радикальную полимеризацию. При этом растущие макрорадикалы ($P_n^{\bullet}$) (реакция (3)) способны обратимо присоединяться к атому никеля с образованием комплекса IV. Обратимое взаимодействие радикала роста с соединением одновалентного никеля III препятствует бимолекулярному обрыву и спонтанному росту ММ с конверсией, обусловливая контроль роста цепи в условиях радикального инициирования.

Образование второй моды на кривых ММР может быть объяснено протеканием полимеризации с участием исходного комплекса All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$, всегда присутствующего в системе наряду с восстановленным интермедиатом I.

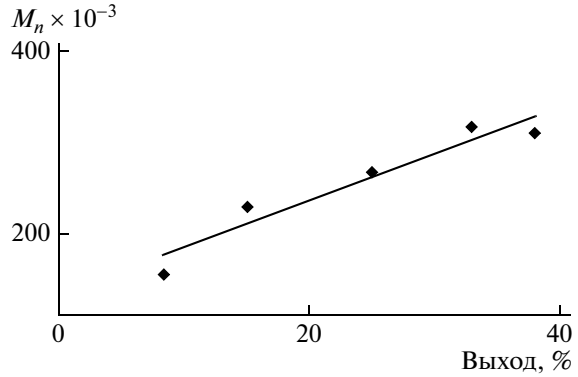


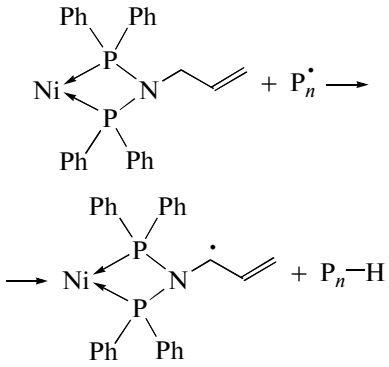
Рис. 4. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПММА от конверсии. Мольное соотношение ММА : All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$: Zn : Ph-I = 100 : 0.04 : 5 : : 2.5, $T = 65$°C.

Сравнительный анализ результатов полимеризации ММА на никелевых системах $(PPh_3)_2NiBr_2$/Zn/PhI и All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn/PhI с моно- и бидентатными лигандами показал, что вторая система проявляет более низкую активность в образовании ПММА и приводит к получению полимеров с меньшим выходом и бóльшей ММ по сравнению с аналогичными характеристиками полимеров, синтезированных на системе $(PPh_3)_2NiBr_2$/Zn/PhI. Наблюдаемые различия в значениях ММ и активностях систем с применением никелевых комплексов $(PPh_3)_2NiBr_2$ и All-N$(PPh_2)_2NiBr_2$ вызваны различным количеством растущих цепей при полимеризации ММА для каждой из систем, и это обусловлено несколькими факторами. Первый из них связан с энергетическими и пространственными эффектами образующихся интермедиатов никеля типа L_nNiPhI (расчет энергии связей и валентных углов произведен по методу B3LYP/LanL2DZ[2]). Так, энергия связи Ni–C в интермедиатах $(PPh_3)_2NiPhI$ и All-N$(PPh_2)_2NiPhI$, образованных в результате окислительного присоединения нульвалентных никелевых комплексов к йодбензолу (схема, соединение II), равна 86.4 и 147.8 кДж/моль соответственно. Поэтому для второго интермедиата выброс фенильных радикалов в объем (схема, реакция (2)) [31, 32] будет затруднен из-за большей прочности связи металл–углерод по сравнению с первым интермедиатом. Кроме того, при разрыве связи Ph–Ni для комплекса $(PPh_3)_2NiPhI$, в отличие от All-N$(PPh_2)_2NiPhI$, наблюдается увеличение валентного угла (P–Ni–P) на 7 град, благодаря чему уменьшаются пространственные затруднения и достигается некоторый выигрыш в энергии при отщеплении фенильного радикала от атома никеля. Следует также отметить, что ре-

[2] Расчеты выполнены А.А. Щепаловым.

акция (2) будет сильнее смещена влево из-за большей стабильности интермедиата II по сравнению с соответствующим интермедиатом для $(PPh_3)_2NiPhI$, что приводит к понижению скорости выхода радикалов в объем и соответственно уменьшению числа растущих цепей. Поэтому активных к полимеризации частиц и радикалов для системы, содержащей All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$, будет генерироваться меньше, чем для системы, содержащей $(PPh_3)_2NiBr_2$.

Второй фактор, вероятно, связан с химической природой изучаемого комплекса никеля. Поскольку бидентатный лиганд содержит в своем составе кратную связь, то не исключено взаимодействие макрорадикалов с аллильным фрагментом:



Образующийся аддукт включает стабилизированный аллильный радикал, что может вызвать дезактивацию растущего центра и понижение числа растущих цепей. В пользу указанного предположения свидетельствует резкое уменьшение конверсии (вплоть до нуля) при увеличении содержания рассматриваемого комплекса до 1.25 мол. ч., т.е. в этом случае происходит практически полное акцептирование образующихся радикалов. Кроме того, из-за недостаточного избытка цинка по отношению к All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$ активные низковалентные никелевые аддукты, которые способны проводить полимеризацию по механизму последовательного внедрения мономера [16, 18], также не образуются либо образуются в крайне малом количестве, чтобы внести значительный вклад в общий выход ПММА.

В совокупности проанализированные выше факторы влияют на число растущих цепей, которые вносят общий вклад в конверсию ММА на системе All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$/Zn/PhI: значения конверсии в целом заметно ниже, чем при полимеризации с применением комплекса $(PPh_3)_2NiBr_2$.

Таким образом, впервые изучена активность комплекса All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$ в полимеризации ММА. Показано, что процесс, протекающий значительно быстрее в присутствии цинковой пыли, осуществляется в псевдоживом режиме. Сравнительный анализ реакционной способности изученного комплекса с его монодентатным аналогом $(PPh_3)_2NiBr_2$ показал, что последний является более активным в полимеризации ММА. Вместе с тем каталитическая композиция на основе комплекса All-$N(PPh_2)_2NiBr_2$ приводит к образованию полимеров со значительно большей ММ по сравнению с процессом, катализируемым $(PPh_3)_2NiBr_2$.

Авторы выражают благодарность А.А. Щепалову за проведение квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3689.
2. *Braunecker W.A., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 93.
3. *Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2249.
4. *Granel C., Dubois Ph., Jerome R., Teyssie Ph.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 8576.
5. *Moineau G., Minet M., Dubois Ph., Teyssie Ph., Senninger T., Jerome R.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 27.
6. *Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 20. P. 6756.
7. *Li P., Qiu K.Y.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 5873.
8. *Van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Diekers P.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2741.
9. *Tolman C.A.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 313.
10. *Kumada M., Tamao K., Sumitani K., Kiso Y., Zembayashi M., Fujioka A., Kodama S.-I., Nakajima I., Minato A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. P. 1958.
11. *Busacca C.A., Eriksson M.C., Fiaschi R.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. P. 3101.
12. *Feng C.C., Nandi M., Sambaiah T., Cheng C.-H.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 3538.
13. *Otsu T., Tazaki T., Yoshioka M.* // Chem. Express. 1990. V. 5. P. 801.
14. *Bamford C.H., Sakamoto I.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1974. V. 70. P. 330.
15. *Uegaki H., Kamigaito M., Sawamoto M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 3003.
16. *Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2006. № 11. С. 2027.
17. *Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Москалев М.В., Гришин Д.Ф.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 566.
18. *Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 3. С. 522.
19. *Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Гришин Д.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 5. С. 843.
20. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

21. Краткий справочник по химии / Под ред. И.Т. Гороновского, Ю.П. Назарченко, Е.Ф. Некрач. Киев: Наукова думка, 1974.
22. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
23. *Sushev V.V., Kornev A.N., Kurskii Y.A., Kuznetsova O.V., Fukin G.K., Budnikova Y.H., Abakumov G.A.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 1814.
24. *Venanzi L.M.* // J. Chem. Soc. 1958. V. 2. P. 719.
25. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1971. Т. 5.
26. *Colon I., Kelsey DR.* // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 2627.
27. *Rayabarapu D.K., Chiou C.-F., Cheng C.-H.* // Org. Lett. 2002. V. 4. № 10. P. 1679.
28. *Yamamoto T., Yamamoto A., Ikeda S.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 14. P. 3350.
29. *Zembayashi M., Tamao K., Yoshida J., Kumada M.* // Tetrahedron Lett. 1977. V. 47. P. 4089.
30. *Foa M., Cassar L.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. P. 2572.
31. *Tsou T.T., Kochi J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6319.
32. *Weston C.W., Verstuyft A.W., Nelson J.H., Jonassen H.B.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 6. P. 1313.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 456–464

КАТАЛИЗ

УДК 541(64+515):547.257.1

η^5-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-η^2-СТИРОЛДИКАРБОНИЛМАРГАНЕЦ В ИНИЦИИРОВАНИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 2011 г. Е. С. Котлова*, М. В. Павловская*, И. Д. Гришин*, О. В. Семейкин, Н. А. Устынюк**, Д. Ф. Гришин***

**Научно-исследовательский институт химии*
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

***Учреждение Российской академии наук*
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 30.06.2010 г.
Принята в печать 20.09.2010 г.

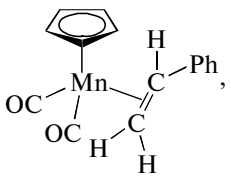
Исследованы особенности полимеризации стирола, метилметакрилата и винилхлорида под действием η^5-циклопентадиенил-η^2-стиролдикарбонилмарганца. Установлено, что циклопентадиенильный комплекс марганца, содержащий в координационной сфере мономерный лиганд (стирол), способен инициировать радикальную полимеризацию виниловых мономеров в относительно мягком температурном интервале. На основании результатов экспериментальных исследований и квантово-химического моделирования начальных стадий процесса предложены схемы инициирования полимеризации под действием исследуемого комплекса и бинарной инициирующей системы, содержащей четыреххлористый углерод. Дополнительное ускорение реакции в последнем случае является результатом взаимодействия четыреххлористого углерода с триплетной формой комплекса марганца, приводящего к образованию трихлорметильных радикалов, инициирующих полимеризацию.

Использование комплексов металлов переменной валентности в синтезе полимеров относится к числу наиболее активно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений. При этом металлокомплексы находят широкое применение как в катализе полимеризации олефинов, так и в процессах радикальной полимеризации, в том числе по механизму "живых" цепей [1]. В качестве катализаторов процессов такого типа в настоящее время успешно используются многочисленные системы на основе рутения [2], меди [3], железа [4], никеля [5], родия [6], палладия [7], кобальта [8] и других металлов, включая марганец [9]. В частности, показано, что марганецорганические соединения могут сильно влиять на процесс радикальной полимеризации виниловых мономеров [10], в том числе на стадию инициирования и роста цепи.

В работах Matyjaszewsky [11, 12] и ряда других авторов [13, 14] установлено, что лигандное окружение металла в комплексе нередко оказывает не менее существенное влияние на процесс полимеризации, чем природа атома металла.

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

В связи с этим представляло несомненный интерес изучение реакционной способности устойчивого циклопентадиенилкарбонильного комплекса марганца (η^5-циклопентадиенил-η^2-стиролдикарбонилмарганец*)*



I

имеющего в своей структуре координированную молекулу мономера, а также бинарной композиции на его основе и CCl_4 в процессах инициирования радикальной полимеризации.

Как известно, карбонильные комплексы металлов переменной валентности, содержащие в своем составе η^2-координированные олефиновые лиганды, широко применяются в катализе реакций гидрирования, изомеризации и метатезиса алкенов [15], однако практически не изучены в процессах полимеризации виниловых мономеров. Вместе с тем логично предположить, что

координация молекулы стирола на атоме марганца в комплексе I существенно влияет на реакционную способность как металла, так и самого мономерного фрагмента, создавая благоприятные условия для инициирования полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс I получали по общей для синтеза олефиновых комплексов марганца $Cp(CO)_2Mn(\eta^2$-алкен) методике [16]. Цимантрен (0.5 г, 2.5 ммоля) и стирол (1.25 г, 1.4 мл, 12.5 ммоля) в 150 мл гексана облучали в токе аргона ртутной УФ-лампой мощностью 125 Вт при −10°C в течение 45 мин. Согласно данным ИК-спектроскопии, за это время исходный цимантрен прореагировал полностью. Полученный раствор фильтровали, концентрировали в вакууме до 30 мл и охлаждали в сосуде Дьюара с сухим льдом в течение 12 ч. Образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из гексана. Получили 0.574 г (2.05 ммоля) комплекса I в виде желто-оранжевых кристаллов. Выход 82%. ИК-спектр (гексан): 1968, 1912, 1908 $см^{-1}$.

Гексан, хлороформ, толуол, ТГФ и другие органические растворители очищали по общепринятым методикам. Физико-химические константы растворителей соответствовали литературным данным [17].

Метилметакрилат (**ММА**) и стирол отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором щелочи, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции; сушили над хлористым кальцием; очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию с температурой кипения ММА 38°C/15 мм рт. ст., стирола 48°C/20 мм рт. ст. [18].

Винилхлорид (**ВХ**) соответствовал ГОСТ 6-01-23-75.

При использовании в качестве соинициатора CCl_4 применяли его свежеприготовленный раствор (0.1 М) в толуоле.

Образцы готовили следующим образом: точное количество мономера, инициатора и комплекса марганца помещали в стеклянные ампулы, освобождали от кислорода, замораживая реакционную смесь в жидком азоте и откачивая до остаточного давления менее 1.3 Па, и проводили полимеризацию при строго определенной температуре.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли в изотермических условиях весовым методом. Ампулу помещали в термостат на заданное время, по истечении которого ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. В случае полимеризации ММА и стирола полученный полимер высаживали в гексан. При синтезе ПВХ в качестве осадителя использовали изопропиловый спирт. С целью очистки полимера от остатков мономера, инициатора и металлокомплекса образцы дважды переосаждали, сушили в вакууме до постоянной массы и рассчитывали степень конверсии по формуле

$$P = m_{пол} \times 100\%/m_{мон},$$

где $m_{пол}$ – масса полимера, г; $m_{мон}$ – масса мономера, г.

ММ и ММР полимеров определяли методом ГПХ на установке “Knauer” с линейной колонкой с пределом разделения 2×10^6 Да (“Phenomenex, Nucleogel GPCM-10”, США) или каскада из двух колонок (Phenomenex Phenogel с размером пор 10^3–10^5 Å). В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301” и УФ-детектор “UV Detektor K-2501”. Элюентом служили хлороформ или ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС и ПММА стандарты. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы Chom-Gate.

Спектры ЯМР ^{1}H полимеров снимали на спектрометре “Bruker DPX 200” (растворы в $CDCl_3$) относительно сигналов ядер дейтерия растворителя.

ИК-спектры металлоорганических соединений в растворе толуола регистрировали на Фурье спектрометре “Infralum FT-801”.

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием программы Gaussian 03 [19] в рамках теории функционала плотности [20]. Для всех рассчитываемых молекул и радикалов находили минимум потенциальной энергии, стационарные точки охарактеризованы расчетом колебательных частот. Для определения термодинамических параметров использовали приближения жесткого ротора и гармонического осциллятора, интегрированные в программный пакет. При расчетах применяли нелокальный обменный функционал Becke 1988 [21] совместно с корреляционным функционалом Perdew (BP86) [22]. В качестве базисного набора выбрали 6-311G(2d,p).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии олефинового комплекса марганца

В плане изучения инициирующей и регулирующей способности комплекса I нами была проведена полимеризация стирола, ВХ и ММА в его присутствии в широком диапазоне температур 25–100°C.

Таблица 1. Сравнительные данные о результатах полимеризации ММА и стирола в условиях термического самоинициирования (числитель) и под действием комплекса I (0.125 мол. %) (знаменатель)

Мономер	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$
ММА	25	50	<2/13	2.1/9.8	1039.4/109.7
	40	40	1/16	–/–	–/–
	80	14	7/95	2.2/2.8	1120.3/432.9
Стирол	25	50	<1/5	–/4.1	–/136.6
	40	40	<1/6	–/–	–/–
	80	40	20/78	2.1/2.6	282.2/229.5

Установлено, что исследуемый комплекс марганца способен инициировать полимеризацию рассматриваемых мономеров даже в мягких температурных режимах (25–40°C). Несмотря на то, что степень превращения мономеров достаточно низкая, она однозначно выше, чем для случая термического самоинициирования полимеризации ММА и стирола за аналогичный период времени (табл. 1).

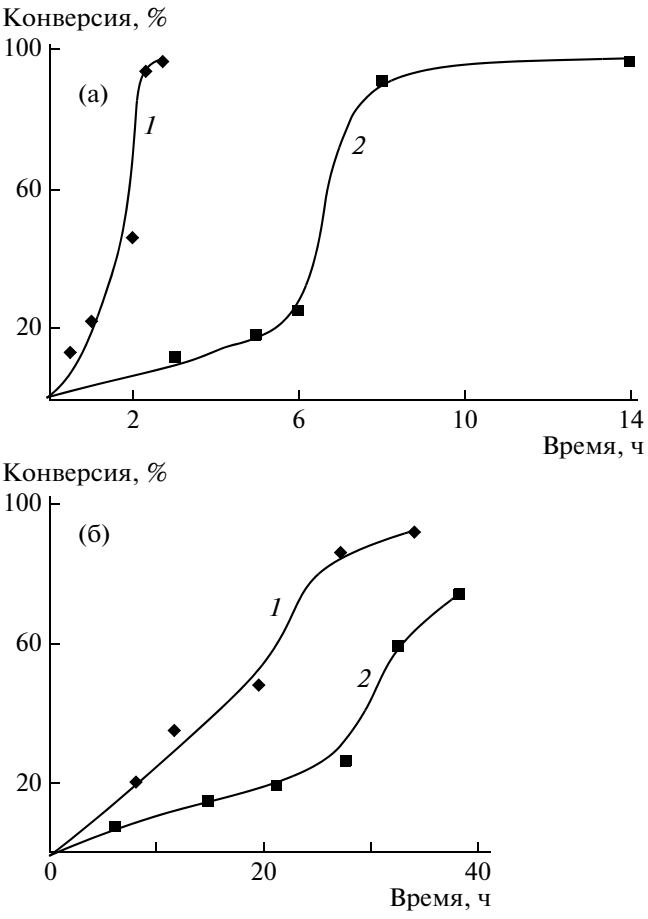


Рис. 1. Полимеризация ММА (а) и стирола (б) при 80°C в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) с участием CCl_4 (0.25 мол. %) (*1*) и без CCl_4 (*2*).

Как и следовало ожидать, дальнейшее повышение температуры до 80°C (традиционно используемый режим полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования) приводит к существенному увеличению скорости процесса (табл. 1). Инициированная комплексом I полимеризация ММА (рис. 1а, кривая *2*) и стирола (рис. 1б, кривая *2*) протекает при этой температуре до глубоких конверсий.

Образцы ПММА и ПС характеризуются достаточно широким ММР (рис. 2). При этом не наблюдается заметного смещения кривых ММР в высокомолекулярную область с ростом конверсии мономера. Следует также отметить, что ММ полимеров, полученных в присутствии комплекса I имеют несколько меньшие значения по сравнению с аналогичными характеристиками образцов, синтезированных в условиях термического самоинициирования при 80°C, что косвенно подтверждает участие комплекса I в процессе полимеризации.

Обращает на себя внимание наличие на кривых ММР полимеров, синтезированных при участии комплекса I, дополнительных нечетко выраженных максимумов ("плеч") в низкомолекулярной области (рис. 2). Данный факт может быть объяснен постепенным понижением концентрации инициатора в процессе полимеризации, в результате чего число активных центров при высоких степенях превращения становится ниже; это приводит к образованию полимера с бóльшими значениями ММ.

С целью доказательства радикальной природы инициирования нами была проведена полимеризация ММА в присутствии комплекса I и ТЕМПО – стабильного нитроксильного радикала, способного ингибировать радикальную полимеризацию [23]. Установлено, что введение в систему ТЕМПО в концентрации 0.25 мол. % полностью ингибирует полимеризацию ММА при 80°C. Так, за 3 ч в исследуемой системе при наличии

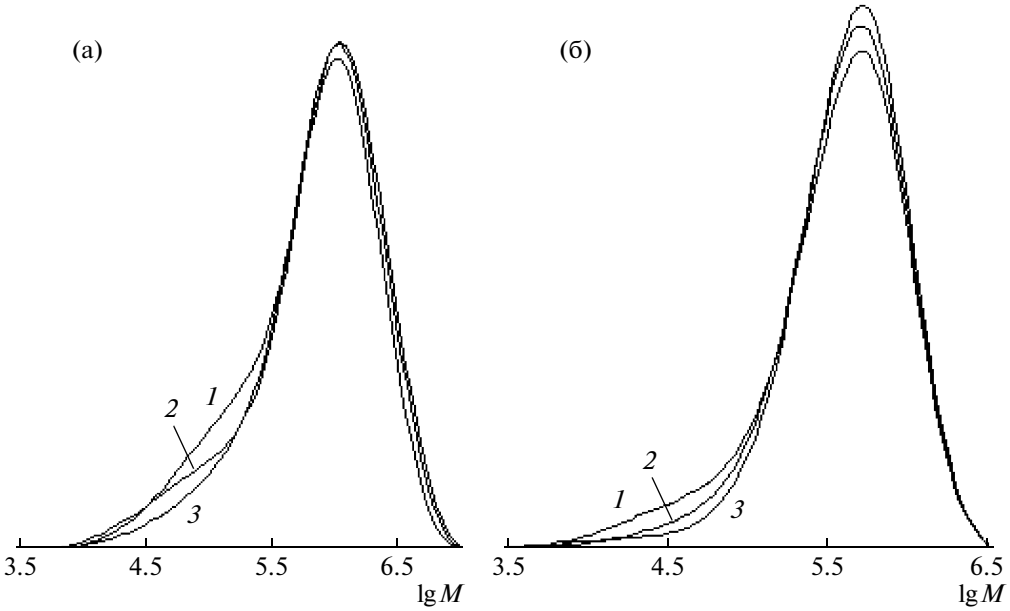


Рис. 2. Кривые ММР полимеров, синтезированных в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) при 80°C. а: ПММА, конверсия 12 (*1*), 18 (*2*) и 25% (*3*), $M_n = (250–270) \times 10^3$; б: ПС, конверсия 7 (*1*), 15 (*2*) и 19% (*3*), $M_n = (220–240) \times 10^3$.

ТЕМПО не наблюдается образования полимера, в то время как в его отсутствие процесс протекает с достаточно высокой скоростью (рис. 1а).

Еще одним доказательством радикального характера полимеризации виниловых мономеров с участием комплекса I служат результаты исследования структуры ПММА, синтезированного в присутствии комплекса марганца при 80°C, проведенные методом ЯМР-спектроскопии. Стереорегулярность полученных образцов полимера такая же, что и образцов ПММА, синтезированных в присутствии классических радикальных инициаторов (**ДАК**) [24]. В частности, отношение синдиотактических, гетеротактических и изотактических триад составляет 58 : 33 : 9.

Свидетельством в пользу протекания полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса I по радикальному механизму служат также результаты исследования синтеза ПВХ с его участием. Нами установлено, что соединение I способно инициировать полимеризацию ВХ, которая, как известно [25], имеет радикальный характер. При проведении процесса в толуоле при 80°C удается достигнуть высокой конверсии (>80%). Полученные образцы характеризуются широким ММР ($M_w/M_n = 2.9$) и относительно низкими значениями ММ ($M_n = 9.3 \times 10^3$), характерными для ПВХ, синтезированного в условиях радикального инициирования [25].

Согласно работе [26], наиболее оптимальный температурный интервал синтеза ПС в присутствии карбонильных комплексов марганца составляет 90–100°C. Показано, что повышение температуры полимеризации стирола до 100°C приводит к увеличению скорости процесса, и за 18 ч достигается предельная конверсия (выход полимера более 97%). Отметим, что M_n синтезированного ПС составляет ~20.5×10^4, что несколько ниже M_n полимера, полученного в результате термического инициирования стирола в отсутствие комплекса I ($M_n = 25 \times 10^4$). Значения коэффициентов полидисперсности образцов находятся в пределах 2.2–2.5.

Таким образом, экспериментально установлено, что комплекс марганца I, содержащий в своем составе олефиновый лиганд, способен инициировать полимеризацию виниловых мономеров в диапазоне 25–100°C. При этом описанные выше особенности полимеризации свидетельствуют в пользу радикальной природы инициирования. Необходимо отметить, что синтез макромолекул с использованием соединения I характеризуется довольно низкими скоростями (рис. 1), а получаемые полимеры имеют широкое ММР. В связи с этим представлялось интересным изучить особенности полимеризации виниловых мономеров с участием комплекса I в присутствии CCl_4, который, с одной стороны, является известным передатчиком цепи в процессах радикальной полимеризации [27], а с другой стороны, нередко используется в качестве соинициатора при проведении радикальной полимеризации в присутствии металлокомплексов [1–3].

Таблица 2. Полимеризация ММА и стирола в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) и CCl_4 (0.25 мол. %) при 80°C

Мономер	Конверсия, %	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$
ММА	13	2.8	122
	22	2.6	144
	46	2.5	202
	95	2.6	236
Стирол	35	1.9	142
	48	1.9	165
	92	1.9	191

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии η^5-циклопентадиенил-η^2-стиролдикарбонилмарганца и четыреххлористого углерода

Установлено, что введение CCl_4 в систему комплекс I + мономер приводит к существенному увеличению скорости полимеризации, что может быть обусловлено зарождением дополнительных цепей за счет взаимодействия CCl_4 с металлоорганическим соединением. Выход ПММА достигает предельной величины менее чем за 3 ч (рис. 1а), тогда как в отсутствие CCl_4 аналогичные значения конверсии мономера наблюдаются за 10 ч и более. Подобные закономерности характерны и для полимеризации стирола (рис. 1б). Наличие в системе CCl_4 способствует некоторому "сглаживанию" гель-эффекта, что проявляется в изменении формы кривой зависимости конверсии от времени (рис. 1).

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезированных под действием бинарной системы на основе I и CCl_4 (табл. 2), показал, что ММ образцов ПС и ПММА несколько ниже, чем полимеров, полученных при термической автополимеризации и в присутствии комплекса I без добавок CCl_4 (рис. 2). Таким образом, введение CCl_4 в полимеризационную систему способствует некоторому снижению ММ полимеров, что согласуется с известными сведениями о его активности в качестве передатчика цепи [27, 28].

На кривых ММР полимеров не наблюдается дополнительного "плеча" в низкомолекулярной области, как в ранее рассмотренном случае без добавок CCl_4 (рис. 2). В то же время смещения кривых в область больших ММ с ростом конверсии также не происходит.

Отмеченные выше закономерности сохраняются и при полимеризации стирола в присутствии комплекса I и CCl_4 при 100°C. В данном случае конверсия мономера, близкая к 100%, достигается уже за 9 ч. При этом среднечисленные значения ММ полимеров составляют величины порядка (74–136) $\times 10^3$ и являются низкими по сравнению с ММ полистирола, полученного в присутствии той же инициирующей системы при 80°C. Кривые ММР полимеров, синтезированных при 100°C, имеют аналогичный характер, что и для образцов ПС, полученных при 80°C. Значения $M_w/M_n \geq 2.0$, что указывает на низкую степень контроля при полимеризации.

Установлено, что применение бинарной системы на основе комплекса I и CCl_4 позволяет проводить синтез ПВХ до глубоких степеней превращения с достаточно высокой скоростью и без гель-эффекта (рис. 3). При этом значения средне-

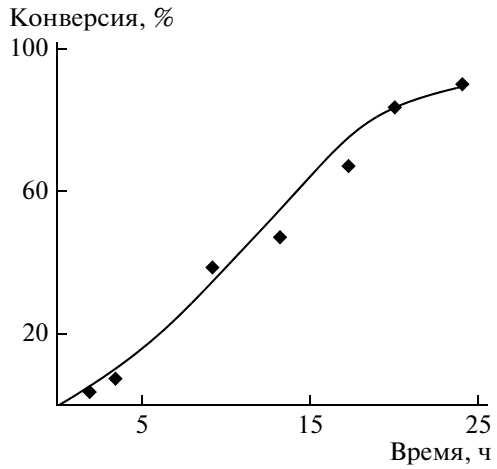


Рис. 3. Полимеризация ВХ при 80°C в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) и CCl_4 (0.25 мол. %).

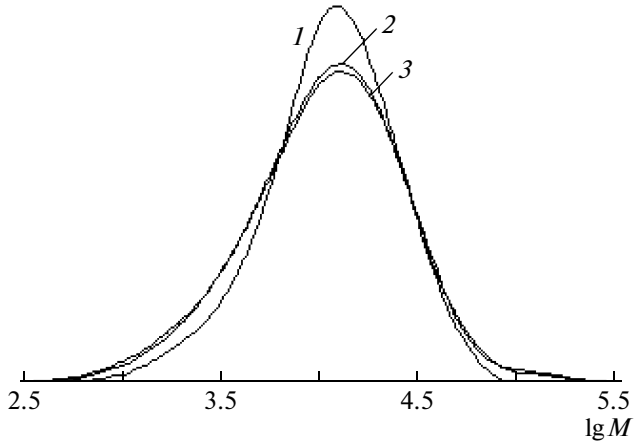


Рис. 4. Кривые ММР поливинилхлорида, синтезированного при 80°C в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) и CCl_4 (0.25 мол. %). Конверсия 8 (*1*), 47 (*2*) и 84% (*3*).

численных ММ полимеров, полученных на разных степенях превращения, остаются практически постоянными (~7–8) × 10^3. Как известно [25], независимость молекулярной массы ПВХ от конверсии является характерной особенностью полимеризации ВХ по радикальному механизму и главным образом связана с передачей цепи на полимер. Кривые ММР образцов ПВХ являются унимодальными (рис. 4), а полидисперсность полимеров практически не изменяется с увеличением степени превращения мономера и лежит в интервале 2.0–2.9.

Полученные результаты позволяют говорить о способности систем на основе карбонильного комплекса I в сочетании с CCl_4 инициировать полимеризацию ВХ. В то же время анализ молекулярно-массовых характеристик свидетельствует об отсутствии высокой степени контроля над ММР полимеров.

Совокупность приведенных данных о характере протекания процесса и молекулярно-массовых характеристиках полимеров свидетельствует в пользу радикального характера полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса I.

Изучение механизмов инициирования полимеризации виниловых мономеров с участием комплекса марганца

В плане исследования особенностей инициирования полимеризации виниловых мономеров с использованием металлокомплекса I нами было изучено его поведение при нагревании в толуоле при 80°C. Продукты реакции анализировали методом ИК-спектроскопии, сравнивая частоту валентных колебаний связей CO карбонильных лигандов (область 1700–2100 $см^{-1}$), характеризующуюся высокой интенсивностью.

Показано, в частности, что при термолизе комплекса I в толуоле появляется еще одно карбонильное соединение. В ИК-спектре продуктов термолиза I наряду с полосами колебаний карбонильных групп исходного соединения (ν_1 = = 1967 $см^{-1}$, ν_2 = 1906 $см^{-1}$) наблюдаются полосы колебаний при (ν_1 = 2022 $см^{-1}$, ν_2 = 1932 $см^{-1}$). Совпадение частот второй пары колебаний с характерными частотами колебаний групп CO в цимантрене (рис. 5) позволяет предполагать получение последнего в качестве продукта термолиза. По-видимому, образование цимантрена происходит в результате диссоциации комплекса I с выделением молекулы стирола (схема (1)).

С целью выявления механизма инициирования полимеризации с участием исследуемого комплекса марганца нами было проведено квантово-химическое моделирование вероятных реакций, протекающих в полимеризационной системе с участием соединения I, а также оценена способность рассматриваемого металлокомплекса к диссоциации с образованием 16-электронного комплекса II [29, 30] в соответствии со схемой

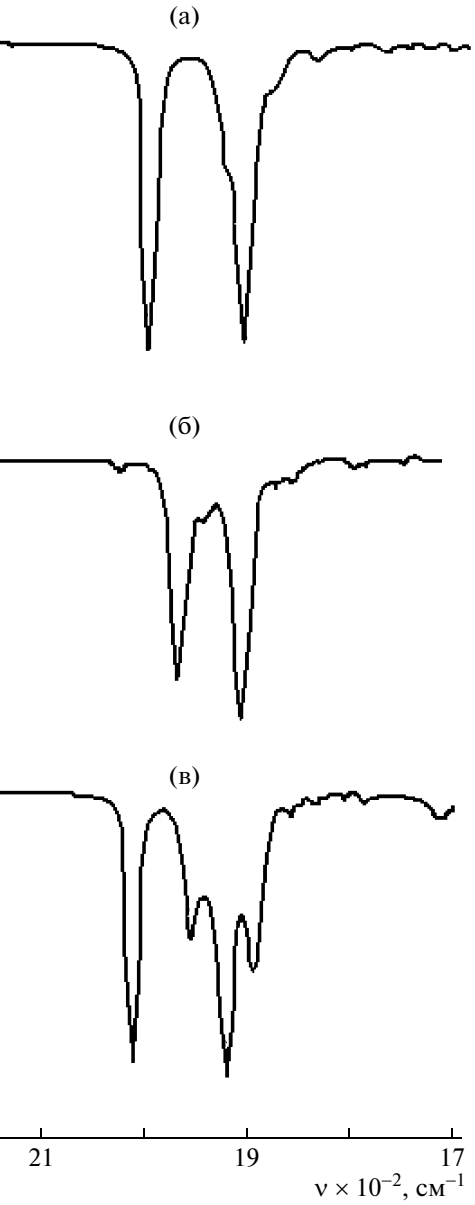
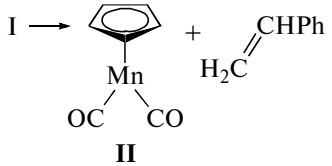


Рис. 5. ИК-спектры металлокомплексов в растворе толуола: а – цимантрен; б – комплекс I; в – продукты термолиза комплекса I в толуоле.

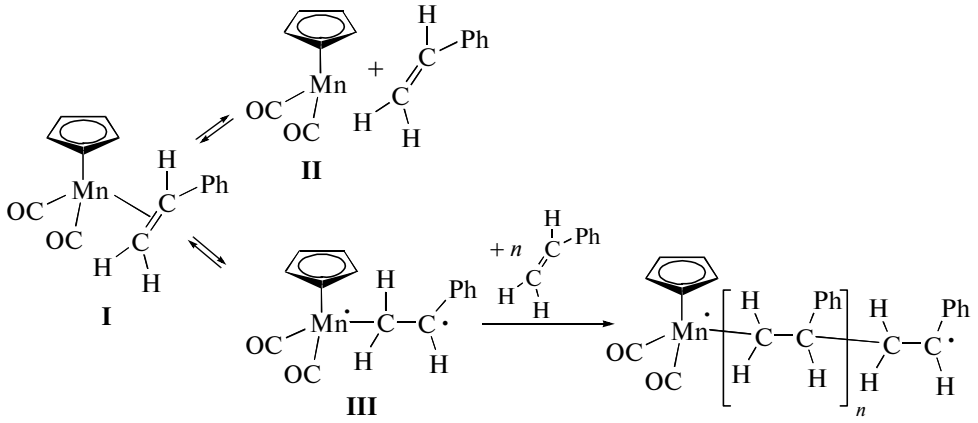


II (1)

Ниже приведены результаты квантово-химического моделирования реакций с участием ком-

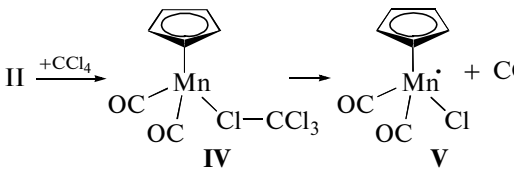
плексов марганца в рамках теории функционала плотности (BP86/6-311G(2d, p)). Значения ΔE составляют +130, +134, −84, +21, +25 и +272 кДж/моль для реакции I ⟶ II + Ph–CH=CH_2, I ⟶ III, II + CCl_4 ⟶ IV, IV ⟶ V + $CCl_3^{\cdot}$, III + + CCl_4 ⟶ VI + $CCl_3^{\cdot}$ и CCl_4 ⟶ $CCl_3^{\cdot}$ + $Cl^{\cdot}$ соответственно. Согласно проведенным расчетам, энергия диссоциации стирольного комплекса I составляет 130 кДж/моль, что свидетельствует об относительно невысокой термической стабильности рассматриваемого соединения по сравнению с цимантреном, для которого рассчитанная нами энергия отрыва CO равна 243 кДж/моль. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [31], что позволяет говорить об адекватности рассчитанных значений. Следует отметить, что при термолизе цимантрена в указанных условиях, судя по данным ИК-спектроскопии, новые соединения не образуются, что соответствует сведениям о его термической стабильности [32].

Известно [33], что при термическом воздействии олефиновые комплексы металлов способны переходить в возбужденное состояние. При этом наблюдается перегруппировка олефинового линганда из η^2- в η^1-координированное состояние. Согласно проведенным расчетам, энергия перехода комплекса I в возбужденное триплетное состояние III составляет 134 кДж/моль. Данная величина сравнима с приведенной выше энергией связи между атомом металла и стирольным лигандом в соединении I, что свидетельствует о необходимости учитывать оба рассмотренных направления реакции. На основании данных, полученных при анализе изменения ИК-спектров металлокомплекса I в процессе термолиза, а также результатов квантово-химических расчетов и рассмотренных выше особенностей полимеризации ММА и стирола, механизм инициирования полимеризации виниловых мономеров под действием комплекса марганца I может быть представлен схемой (2). При термическом воздействии на металлокомплекс I возможно протекание параллельных процессов, связанных с его диссоциацией с выделением молекулы стирола, а также переходом олефинового линганда из η^2- в η^1-координированное состояние. Комплекс марганца в возбужденном триплетном состоянии (III) способен реагировать с молекулой мономера и в дальнейшем инициировать полимеризацию:

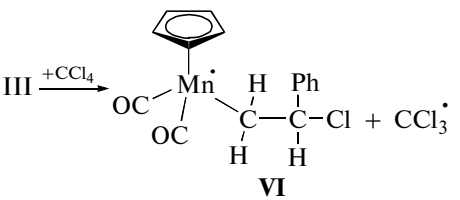


(2)

Как указывалось выше, эффективность инициирования полимеризации виниловых мономеров олефиновым комплексом марганца I существенно увеличивается при введении в систему CCl_4. По-видимому, это обусловлено взаимодействием металлокомплекса с CCl_4 и образованием радикальных частиц, инициирующих полимеризацию. Мы предполагаем, что CCl_4 способен взаимодействовать как с координационно-ненасыщенным продуктом диссоциации стирола II, так и с триплетной формой III, приводя к образованию трихлорметильных радикалов, инициирующих полимеризацию:



(3а)



(3б)

$\dot{C}Cl_3 + nM \longrightarrow CCl_3–(M)_{n+1}–M^{\cdot}$

(M – мономер).

Это предположение подтверждается данными квантово-химического моделирования, в частности рассчитанными значениями энергии образования аддукта IV и его диссоциации. Согласно результатам расчетов, присоединение CCl_4 к продукту II является энергетически выгодным процессом. Необходимо также отметить, что координация молекулы CCl_4 на атоме металла вызывает существенное уменьшение энергии связи C–Cl. Так, если для ее диссоциации в четыреххлористом углероде требуется порядка 272 кДж/моль, то в указанном аддукте всего 21 кДж/моль.

Реакция между триплетным комплексом III и четыреххлористым углеродом характеризуется положительной величиной изменения энергии (25 кДж/моль). Однако эта небольшая положительная величина, сравнимая с рассмотренной выше реакцией диссоциации IV, делает ее протекание возможным в условиях полимеризации.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что ключевую роль в инициировании полимеризации в присутствии η^5-циклопентадиенил-η^2-стиролдикарбонилмарганца играют радикальные частицы, образующиеся в полимеризационной системе. Причем указанный комплекс марганца способен инициировать полимеризацию виниловых мономеров в широком диапазоне температур (25–100°C) как в комбинации с четыреххлористым углеродом, так и в его отсутствие. Вместе с тем исследуемый металлокомплекс I и системы на его основе не проявляют активности в качестве регуляторов роста цепи по механизму ATRP, о чем свидетельствуют молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров, а также наличие гель-эффекта при полимеризации ММА и стирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP. ACS Symp. Ser. V.1023 / Ed. by K. Matyjaszewski. Washington: Am. Chem. Soc., 2009.
2. *Hamasaki S., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 8. P. 2934.
3. *Matyjaszewski K., Nanda A.K., Tang W.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 2015.
4. *Ishio M., Katsube M., Ouchi M., Sawamoto M., Inoue Y.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 1. P. 188.
5. *Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2249.
6. *Petrucci M.G.L., Lebuis A.-M., Kakkar A.K.* // Organometallics. 1998. V. 17. № 23. P. 4966.
7. *Lecomte Ph., Drapier I., Dubois Ph., Jerome R., Teyssie Ph.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7631.
8. *Matsubara K., Matsumoto M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 17. P. 4222.
9. *Jian C., Chen J., Zhang K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 12. P. 2625.
10. *Koumura K., Satoh K., Kamigaito M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 20. P. 7359.
11. *Braunecker W., Brown W., Morelli B., Tang W., Poli R., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8576.
12. *Tsarevsky N.V., Braunecker W.A., Matyjaszewski K.* // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. № 15. P. 3212.
13. *Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 11. P. 4963.
14. *Delaude L., Delfosse S., Richel A., Demonceau A., Noels A.F.* // Chem. Commun. 2003. № 13. P. 1526.
15. *Szymanska-Buzar T.* // Coordination Chem. Reviews. 2006. V. 250. P. 976.
16. *Angelici R.J., Loewen W.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. № 4. P. 682.
17. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Типс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
18. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 932.
19. *Gaussian 03, Revision E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
20. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
21. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
22. *Perdew J.P.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 8822.
23. *Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 6. С. 579.
24. *Слоним И.Я., Любимов А.Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1968. С. 432.
25. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Е.М. Зильбермана. М.: Химия, 1967. С. 340.
26. *Гришин И.Д., Кривых В.В., Щепалов А.А., Тайц Е.С., Устынюк Н.А., Гришин Д.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. Т. 58. № 4. С. 1808.

27. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. С. 280.

28. *Gregg K.A., Mayo F.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 7. P. 2373.

29. *Creaven B.S., Dixon A.J., Kelly J.M., Long C., Poliakoff M.* // Organometallics. 1987. V. 6. № 12. P. 2600.

30. *Yang P.-F., Yang G.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 17. P. 6937.

31. *Klassen J.K., Selke M., Sorensen A.A., Yang G.K.* // Bonding Energetics in Organometallic Compounds. Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1990. V. 428. P. 195.

32. Методы элементоорганической химии / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1974. Т. 2. С. 927.

33. *Накамура А., Цуцуи М.* Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983. С. 119.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 465–474

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.462

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ[1]

© 2011 г. А. В. Сербин*,**, Е. Н. Карасева*,**, И. В. Дунаева*, Е. Б. Крутько*, Ю. А. Талызенков*, М. П. Филатова*, Е. В. Черникова***

*Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Научно-инновационный фонд Здоровья
117042 Москва, бульвар адм. Ушакова, 14-209

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

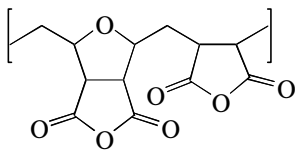
Поступила в редакцию 14.07.2010 г.
Принята в печать 20.09.2010 г.

Изучена радикальная чередующаяся циклосополимеризация малеинового ангидрида с дивиниловым эфиром при 60–80°C в присутствии бензилдитиобензоата и дибензилтритиокарбоната в качестве агентов обратимой передачи цепи. Показано, что строение повторяющегося звена циклосополимера, полученного в присутствии агента обратимой передачи цепи, не отличается от строения звена в цепи сополимера, синтезированного в условиях классической радикальной циклосополимеризации. Последовательное увеличение ММ сополимера с ростом конверсии, а также образование блок-сополимера при использовании полученного циклосополимера в качестве агента обратимой передачи цепи в полимеризации стирола однозначно доказывает протекание сополимеризации по псевдоживому радикальному механизму.

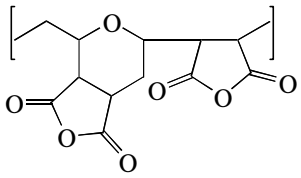
ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что не только природные, но и многие синтетические полианионы являются физиологически активными, что обусловлено, в частности, их способностью связываться с клетками и белками [1–3]. К полимерам такого рода относят чередующийся циклосополимер малеинового ангидрида (**МАН**) с дивиниловым эфиром (**ДВМА**) состава 2 : 1 [4, 5].

Циклизация в ходе сополимеризации осуществляется путем взаимодействия радикала роста МАН с непрореагировавшей двойной связью звена дивинилового эфира. В зависимости от того, по какому атому углерода происходит присоединение радикала, в цепи сополимера могут образовываться тетрагидрофурановые



или тетрагидропирановые



циклы.

Результаты исследования с использованием методов ЯМР- и ИК-спектроскопии показали, что в сополимере доминирует фурановая структура, относительное содержание которой зависит от природы растворителя, используемого в сополимеризации [6–8]; при этом продукт имеет строго чередующееся строение [6, 7].

Ангидридные группы ДВМА легко подвергаются гидролизу и дальнейшей модификации, позволяющей прививать к полимерному остову желаемые функциональные боковые заместители [9, 10].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-04-89402) и Международного научно-технического центра (проект № 3272).

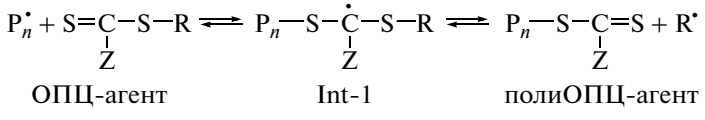
E-mail: serbin@ips.ac.ru (Сербин Александр Владимирович).

Гидролизованный сополимер ДВМА характеризуется высокой физиологической активностью [6], в том числе интерферон-индуцирующей и противовирусной [11]. Исследования гидролизатов ДВМА и подобных фуран-чередующихся полимерных кислот привели к созданию искусственных стимуляторов иммунитета, высокоэффективных в защите экспериментальных животных (in vivo) от летальных доз вирусов клещевого энцефалита, бешенства и других вирусов, опасных для человека [12]. Проведенная нами модификация ДВМА вирус-распознающими и блокирующими "векторами" каркасно-алициклического (ремантадин- [13–15] и терпеноидподобного [16, 17]), холестенового [18], полипептидного [19, 20], сульфокислотного [21] типа и их комбинациями [16, 21, 22] позволила разработать новые физиологически активные полимеры. Их уникальность заключается в сочетании свойств иммуностимуляторов с функциями прямого узнавания–блокады вирусных нанообъектов [23].

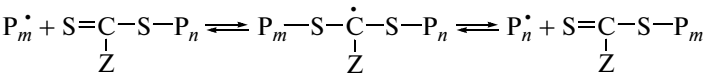
Однако высокомолекулярный сополимер ДВМА и его производные являются токсичными; с понижением ММ токсичность уменьшается и достигает приемлемого уровня при $M < 2 \times 10^4$ [5, 6].

В этой связи актуальной задачей является разработка новых методов синтеза узкодисперсных сополимеров ДВМА с невысокой ММ.

В настоящей работе предложено использовать псевдоживую радикальную полимеризацию по механизму обратимой передачи цепи (**ОПЦ**); для ее реализации обычно применяют серосодержащие соединения общей формулы Z–C(=S)S–R [24]. Механизм ОПЦ подробно описан в многочисленных обзорах и наших работах [25–28]; в отличие от классической радикальной полимеризации ОПЦ-полимеризация включает две специфические реакции обратимой передачи цепи, обеспечивающие псевдоживой характер процесса:



ОПЦ-агент Int-1 полиОПЦ-агент (I)



Int-2 (II)

В качестве агентов ОПЦ были выбраны бензилдитиобензоат (**ББ**) и дибензилтритиокарбонат (**БК**), которые оказались весьма эффективными в контролируемом синтезе различных полимеров, в том числе и сополимеров МАН [29, 30]. Они содержат одинаковую уходящую бензильную группу R и различные стабилизирующие группы Z (дитиобензоатную в случае ББ и тритиокарбонатную в случае БК). Цель настоящей работы – сравнение эффективности указанных ОПЦ-агентов в сополимеризации МАН и дивинилового эфира, а также поиск условий для контролируемого синтеза ДВМА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МАН двукратно сублимировали в вакууме, а дивиниловый эфир выдерживали над гидроксидом калия и перегоняли над натриевой проволокой непосредственно перед экспериментом. ДАК перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы. ББ и БК синтезировали и очищали по известным методикам [30, 31], чистоту продуктов контролировали методом ПМР, а также методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Метилэтилкетон и циклогексанон предварительно очищали от примесей и воды по методике [32]. Затем кетоны и уксусный ангидрид, использовавшиеся в качестве растворителя полимеризации, очищали двукратной перегонкой в токе сухого аргона.

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанных количеств мономеров МАН (2 моль/л) и дивинилового эфира (1 моль/л), ДАК (3×10^{-3} моль/л) и ОПЦ-агента (ББ или БК; 3×10^{-2} моль/л) в выбранном растворителе. Растворы заливали в ампулы, после дегазирования ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 60, 70 и 80°C. Полимеры выделяли осаждением из реакционного раствора в сухой диэтиловый эфир, промывали безводным бензолом и удаляли примеси экстракцией в кипящем над гидридом кальция эфире в аппарате Сокслета (в токе аргона) с последующей сушкой полимера в вакууме при 60°C до постоянной массы. Конверсию определяли гравиметрически.

С учетом гигроскопичности и гидролитической неустойчивости МАН все операции по очистке исходных реагентов, приготовлению реакционной смеси, выделению и очистке полимерных продуктов выполняли в боксе в атмосфере сухого аргона или азота или в вакууме. Полученные полимерные образцы хранили в

запаянных ампулах или в плотно закрытых микроконтейнерах, изолированных от влаги воздуха.

Гидролиз ДВМА проводили двумя способами. В первом случае гидролиз осуществляли растворением сополимера в воде при перемешивании в течение 3–5 ч при 50°C и последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение 48 ч; полученный гидролизат имеет полностью кислотную форму. Во втором случае гидролиз проводили аналогично, но в водном растворе $NaHCO_3$, при этом образуются солевые формы гидролизатов. После гидролиза полимер выделяли лиофильным высушиванием.

Поскольку в каждом повторяющемся звене сополимера присутствует два остатка ангидридного мономера, первый вариант гидролиза приводит к четырем карбоксильным группам на повторяющееся звено; указанные продукты использовали для анализов и хранения с возможностью последующей модификации. По второй методике количество карбоксилатных групп определяется мольным отношением $NaHCO_3$ к ангидридным звеньям; этим методом получали полу- и полные натриевые соли, которые использовали для вискозиметрических анализов и ГПХ.

Количественный анализ на содержание элементов C, H, N и S в полимерных продуктах выполняли на анализаторе CHNS-O EA1108 (“Carlo Erba Instruments”) с программным обеспечением “МультиХром-153”. Анализ на содержание S также осуществляли методом двойного сожжения с помощью анализатора серы, разработанного в ИНХС РАН (Н.П. Волынский [33]).

Спектры поглощения растворов ОПЦ-агентов и полимерных продуктов (или их гидролизатов – в водных средах) в УФ- и видимой области записывали на спектрофотометре “Cary 50 Scan” фирмы “Varian” и обрабатывали с помощью программного обеспечения “Cary Win UV Ver 3.0”. ИК-спектры твердофазных образцов в таблетках KBr в области 400–4000 $см^{-1}$ регистрировали на вакуумном ИК-фурье-спектрометре IFS-66-v/s фирмы “Bruker”. Спектры обрабатывали посредством программного обеспечения OPUS фирмы “Bruker”. Спектры ЯМР ^1H полимерных образцов в растворе дейтероацетона (и их гидролизатов – в дейтероводе) записывали на спектрометре MSL 300 фирмы “Bruker”; хим. сдвиги измеряли относительно остаточных протонов растворителя.

Молекулярно-массовые характеристики образцов определяли методом ГПХ по узкодисперсным стандартам ПЭГ. Для анализа использовали водорастворимые гидролизаты в форме полунатриевых солей в 0.1 М растворе $NaNO_3$. Анализ проводили при комнатной температуре в 0.1 М водном растворе $NaNO_3$ на жидкостном хроматографе “Waters”, оборудованном колонкой Ultrahydrogel 1000 (7.8 × 300 мм) и дифференциальным рефрактометрическим детектором RI-410, при скорости потока 0.6 мл/мин. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения “LCsolution”.

Приведенную и характеристическую вязкость полимеров определяли при 30°C, используя вискозиметр типа Уббелоде с висячим уровнем (диаметр капилляра 0.41 мм), в растворе ДМФА для продуктов в ангидридной форме, в водных растворах, содержащих 0.1 М $NaNO_3$, 1 М NaCl и в боратном буфере (pH 10.2), для продуктов в форме полунатриевых солей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами ранее методом ИК-спектроскопии контрольные измерения показали, что даже двухминутная экспозиция безводного образца МАН или ДВМА на воздухе при комнатной температуре приводит к интенсивной сорбции влаги и началу гидролиза ангидридных групп. Поэтому для проведения полимеризации мы использовали только безводные апротонные растворители.

Влияние условий синтеза на выход сополимера

В работе изучено влияние природы растворителя (МЭК, циклогексанон и уксусного ангидрида) и температуры на кинетику процесса.

В условиях классической радикальной циклосополимеризации ([ДАК] = 3×10^{-3} моль/л, 60°C) скорость процесса изменялась в ряду растворителей циклогексанон > МЭК > уксусный ангидрид (рис. 1а). Эта последовательность согласуется с увеличением полярности среды, препятствующей формированию между МАН и дивиниловым эфиром донорно-акцепторных комплексов, играющих существенную роль в реакции роста цепи [4, 6]. Следует отметить, что при использовании циклогексанона реакционная смесь оставалась гомогенной вплоть до предельных конверсий мономеров, а в растворе уксусного ангидрида происходило выделение сополимера из раствора при конверсии выше 10%. Аналогичное явление, но менее выраженное, имело место и в растворе МЭК.

При введении в реакционную систему ББ (3×10^{-2} моль/л) наблюдается продолжительный индукционный период; он составляет 60 ч при проведении сополимеризации в уксусном ангидриде и 10 ч – в циклогексаноне. Ингибирование ОПЦ-полимеризации дитиобензоатами подробно описано в литературе [25]; обычно оно связано с образованием относительно стабильных ради-

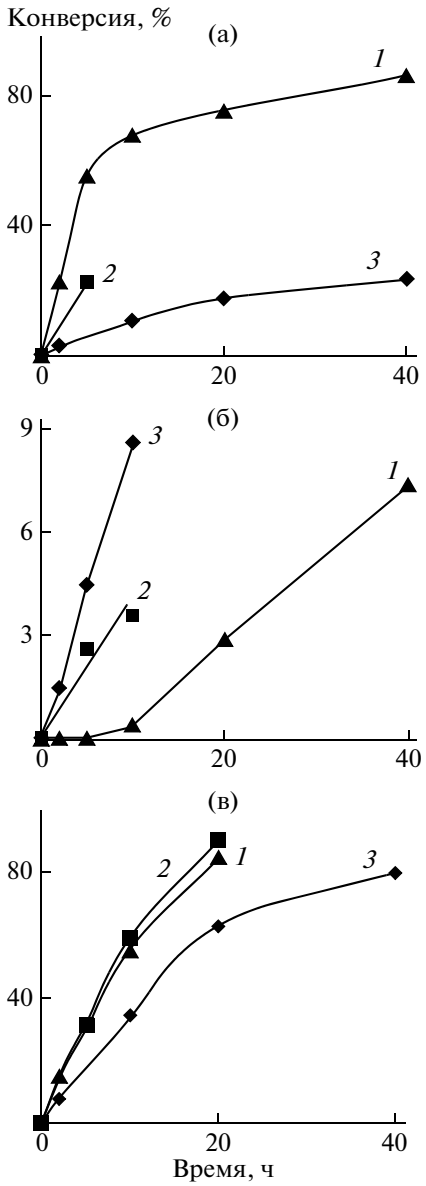


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации МАН и дивинилового эфира. а – классическая радикальная сополимеризация при [ДАК] = $= 3 \times 10^{-3}$ моль/л, 60°С в растворе циклогексанона (*1*), метилэтилкетона (*2*) и уксусного ангидрида (*3*); б – ОПЦ-процесс в присутствии ББ (3×10^{-2} моль/л) в растворе циклогексанона при 60 (*1*), 70 (*2*) и 80°С (*3*); в – ОПЦ-процесс в присутствии БК (3×10^{-2} моль/л) в растворе циклогексанона (*1*), метилэтилкетона (*2*) и уксусного ангидрида (*3*), 60°С.

кальных интермедиатов Int-1 и Int-2 (реакции (I) и (II)) [34]. Хорошо известно, что повышение температуры приводит к понижению стабильности интермедиатов [34]. Действительно, при увеличении температуры индукционный период уменьшается, а общая скорость процесса закономерно растет (рис. 1б). Однако предельный выход сополимеров оставался низким и не превышал ~10%.

При использовании в качестве ОПЦ-агента БК независимо от природы растворителя полимеризация протекает с высокой скоростью, которая практически не отличается от скорости классической радикальной сополимеризации в указанных условиях (рис. 1в). Это коррелирует с меньшей стабильностью радикальных интермедиатов, образующихся в полимеризации с участием тритиокарбонатов [35].

Как и в случае классической радикальной циклосополимеризации, реакционная смесь в растворе циклогексанона при ОПЦ-сополимеризации оставалась гомогенной вплоть до предельной конверсии мономеров. При сополимеризации в уксусном ангидриде в присутствии ББ расслаивания также не наблюдалось, что, вероятно, связано с низким выходом сополимера (5–10%). В аналогичных условиях в присутствии БК сополимер выделяется из раствора при конверсии выше 30%. Можно предположить, что увеличение конверсии, при которой происходит расслаивание реакционной смеси, по сравнению с классической радикальной циклосополимеризацией обусловлено образованием продуктов с более низкой ММ.

Состав и структура сополимеров

По данным элементного анализа, ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопии, состав сополимеров, полученных в классической и ОПЦ-сополимеризации, соответствует соотношению мономерных остатков МАН и дивинилового эфира = 2 : 1. Сополимеры, полученные псевдоживой полимеризацией, содержат серу. При этом количественная оценка мольной доли МАН в составе звена сополимера на основании результатов элементного анализа также дает значения, в среднем близкие к 0.67, что соответствует соотношению мономерных остатков МАН и дивинилового эфира = 2 : 1 (таблица[2]).

Результаты спектроскопии ЯМР ^{1}H всех образцов подтверждают “фурановую” структуру (1) сополимера. Положение полос мономерных остатков МАН (3.0–3.7 и 3.7–4.2 м.д.) и дивинилового эфира (1.4–2.3 и 4.2–5.1 м.д.) (рис. 2) и их соотношение полностью соответствуют литературным данным для ДВМА, синтезированного в растворах ацетона и хлороформа, и отвечают повторяющемуся звену состава МАН : дивиниловый эфир = 2 : 1 [8].

[2] В связи с тем, что в процессе подготовки проб для элементного анализа наблюдались сорбция влаги воздуха и частичный гидролиз остатков ангидридного мономера, расчет вели параллельно для ангидридной и гидратной форм и полученные значения усредняли.

Количественная оценка доли МАН в составе сополимера на основе данных элементного анализа

Растворитель	ОПЦ-агент	Время, ч	Элементный состав, мас. %				Мольная доля МАН в сополимере
			C	H	O*	S	
Уксусный ангидрид	–**	10	50.85	3.75	45.40	0	0.73 ± 0.07
		20	51.70	4.00	44.30	0	0.68 ± 0.06
		40	52.40	4.05	43.55	0	0.66 ± 0.07
Циклогексанон	–**	1	49.60	5.00	45.40	0	0.67 ± 0.09
		5	50.75	4.80	44.45	0	0.65 ± 0.08
Уксусный ангидрид	ББ	40	53.10	4.60	38.40	3.90	0.68 ± 0.05
		60	52.70	3.93	40.22	3.15	0.74 ± 0.05
Циклогексанон	ББ	40	53.35	6.00	37.65	3.00	0.53 ± 0.20
Уксусный ангидрид	БК	10	52.24	4.72	40.62	2.42	0.63 ± 0.04
		20	52.06	4.06	42.65	1.23	0.68 ± 0.05
Циклогексанон	БК	5	51.45	4.30	42.55	1.70	0.69 ± 0.03
		5	51.40	4.70	41.95	1.95	0.66 ± 0.05
		20	52.00	5.20	41.27	1.53	0.59 ± 0.09

* Содержание кислорода вычислено как остаток от 100% за вычетом содержания углерода, водорода и серы.
** Теоретический состав в ангидридной форме: C 54.14%, H 3.79%, O 42.07%; в гидратной форме C 47.69%, H 4.67%, O 47.64%.

ИК-спектры сополимеров, полученных классической и ОПЦ-сополимеризацией, также оказываются близкими (рис. 3). В частности, присутствие негидролизованных остатков МАН подтверждается дублетом наиболее интенсивных полос поглощения – при 1780 и 1860 $см^{-1}$, относящихся к характеристическим полосам валентных колебаний C=O (соответственно, $\nu_{сим}$ и $\nu_{асим}$) в ангидридах карбоновых кислот (рис. 3, кривые *1* и *2*). На наличие в сополимере звеньев МАН указывает триплет интенсивных полос валентных колебаний ангидридной группировки –C(=O)–O–C(=O)– при 1240 (ν_{C-O}), 1080 (ν_{C-O-C}) и 940 (ν_{C-O}) $см^{-1}$. Эти полосы перекрывают область ожидаемых, но существенно менее интенсивных полос поглощения фуранового цикла, образуемого циклосочленением остатков дивинилового эфира с МАН (1180 (ν_{C-O}), 1060 (ν_{C-O-C}) и 900–910 (ν_{C-O}) $см^{-1}$); к фурановому циклу может быть также отнесен мало интенсивный пик при 1450 $см^{-1}$. Валентные колебания групп CH_2 и C–H проявляются в области 2860 ($\nu_{сим}$) – 2980 $см^{-1}$ ($\nu_{асим}$).

Превращение ангидридных циклов сополимера при гидролизе в кислотные и кислотно-солевые производные регистрируется соответствую-

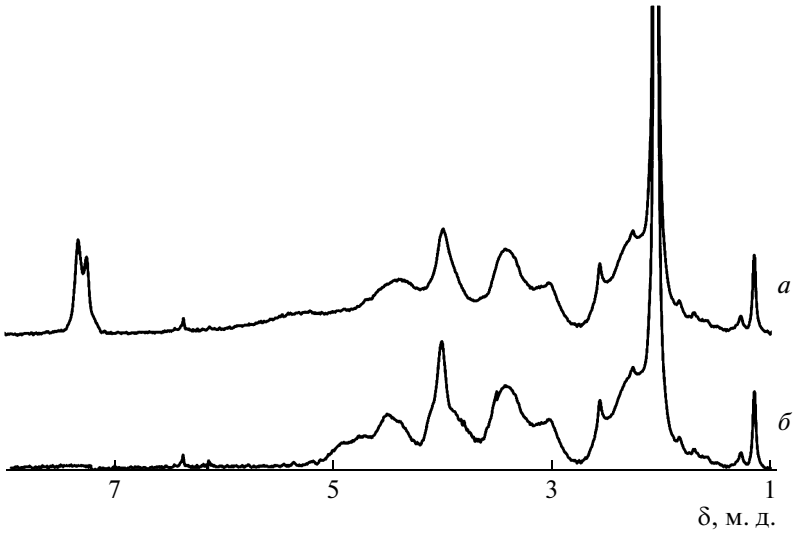


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H сополимеров, полученных сополимеризацией МАН и дивинилового эфира в растворе МЭК при 60°C за 5 ч в присутствии БК (*а*) и в отсутствие ОПЦ-агента (*б*).

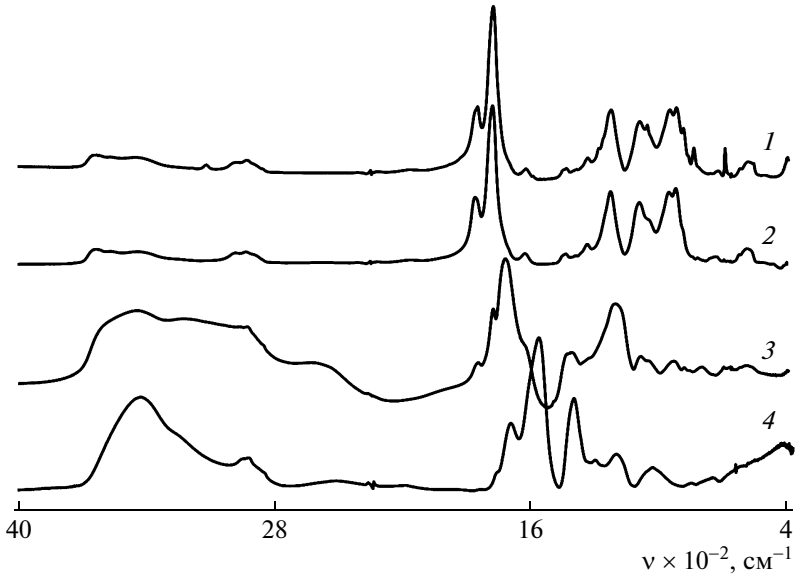


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров, полученных сополимеризацией МАН и дивинилового эфира в растворе МЭК при 60°С за 5 ч в присутствии БК (*1*), в отсутствие ОПЦ-агента (*2*), а также сополимеров, полученных в присутствии БК и подвергнутых водному (*3*) и водно-щелочному гидролизу (*4*).

щим смещением полос валентных колебаний C=O в область 1720 $см^{-1}$ (кислота) и 1580–1590 $см^{-1}$ (соль), смещением валентных колебаний C–O при 940 и 1240 $см^{-1}$ в область 1210–1230 и 1410–1440 $см^{-1}$, а также снижением интенсивности поглощения C–O–C при 1080 $см^{-1}$ и появлением интенсивного поглощения OH (кислота) в области 2800–3700 $см^{-1}$ (рис. 3, кривые *3* и *4*).

Полученные результаты доказывают, что введение ОПЦ-агента в сополимеризацию не влияет на состав и структуру повторяющихся звеньев циклосополимера по сравнению с классической радикальной сополимеризацией.

При этом следует отметить, что сополимеры, синтезированные в присутствии ББ и БК и тщательно очищенные от исходных компонентов, по данным элементного анализа содержат серу, что доказывает протекание процесса по ОПЦ-механизму. Данные ПМР подтверждают этот вывод, так как в спектре ПМР зарегистрированы сигналы протонов ароматических групп: 7.2–8.1 м.д. от стабилизирующей (фенильной в случае ББ) и уходящей (бензильной в случае ББ и БК) групп (рис. 2). В ИК-спектрах этих сополимеров удается наблюдать характеристические полосы слабой интенсивности, отвечающие ароматическим фрагментам исходных ОПЦ-агентов (рис. 3). Спектрофотометрический анализ полимеров в УФ- и видимой области (200–600 нм) также позволяет идентифицировать фрагменты ОПЦ-агентов в структуре сополимеров. В спектрах продуктов, полученных в присутствии ББ, наблюдается полоса поглощения с максимумом при 495 нм, характерная для дитиоэфирных групп, а в случае БК – полоса с максимумом при 430 нм, типичная для тритиокарбонатов.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, образующихся в присутствии БК

Основным отличием классической и псевдоживой радикальной полимеризации является возможность контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров, в частности получения узкодисперсного полимера ($M_w/M_n < 1.2$). Для анализа ММР наиболее широко применяют метод ГПХ, однако в нашем случае прямой анализ полученных полимеров в ангидридной форме затруднен из-за гидролитической неустойчивости сополимеров МАН [36]. Поэтому мы выборочно провели ГПХ-анализ двух полимерных образцов, полученных классической и ОПЦ-сополимеризацией и переведенных в форму полунатриевых солей, растворимых в водных средах. Как видно на рис. 4, сополимер, полученный в присутствии БК, характеризуется существенно более узким ММР ($M_w/M_n = 1.16$), чем сополимер, полученный классической сополимеризацией ($M_w/M_n = 1.56$).

Однозначным доказательством псевдоживого механизма все же является линейный рост среднечисленной степени полимеризации P_n с конверсией. Дальнейшие исследования молекулярно-массовых характеристик сополимеров проводили для образцов, полученных в присутствии БК, поскольку этот ОПЦ-агент практически не влияет на скорость процесса в отличие от ББ, ингибирующего сополимеризацию. На рис. 5 пред-

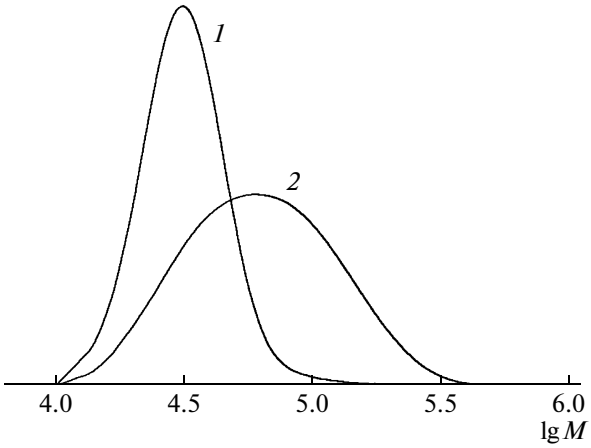


Рис. 4. Нормированные к единичной площади ГПХ-кривые сополимера, полученного в присутствии (*1*) и в отсутствие БК (*2*) при 60°C в растворе циклогексанона в течение 5 ч.

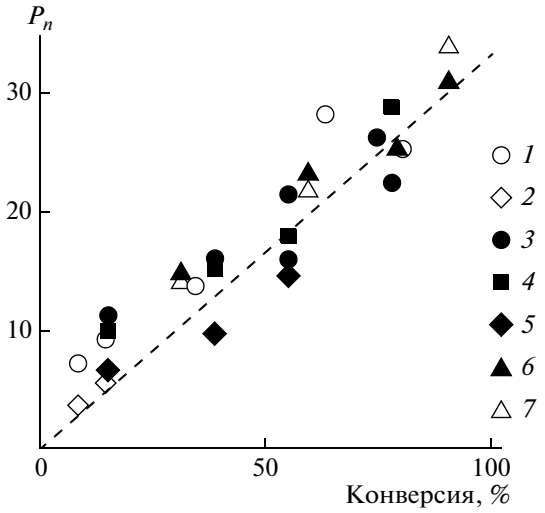


Рис. 5. Зависимость от конверсии мономера среднечисленной степени полимеризации P_n, определенной методами элементного анализа на S (*1*, *3*, *6*), УФ-спектрофотометрии (*2*, *5*) и ЯМР (*4*, *7*), для сополимеров, полученных в присутствии БК в уксусном ангидриде (*1*, *2*), циклогексаноне (*3*–*5*) и метилэтилкетоне (*6*, *7*).

ставлены конверсионные зависимости P_n циклосополимеров, полученных ОПЦ-сополимеризацией в присутствии БК в разных растворителях и проанализированных методами элементного анализа, УФ- и ЯМР-спектроскопии. Видно, что независимо от способа определения P_n и природы растворителя, использованного для синтеза, в широком интервале конверсий мономеров значения P_n близки к теоретическим, рассчитанным по уравнению

$$P_n = \frac{q[\mathrm{M}]_0}{[\mathrm{ОПЦ}]_0},$$

где q – суммарная конверсия мономеров, $[\mathrm{M}]_0$ – начальная концентрация мономеров, $[\mathrm{ОПЦ}]_0$ – начальная концентрация ОПЦ-агента [29]. На начальных конверсиях наблюдается отклонение экспериментальных значений P_n от теории; на основании полученных результатов можно оценить величину константы передачи цепи C_n [25], которая составила около семи.

Таким образом, введение БК в циклосополимеризацию МАН и дивинилового эфира позволяет получать сополимеры с контролируемой ММ и узким ММР.

Псевдоживой характер процесса был независимо подтвержден в следующем эксперименте. Характеристическая вязкость сополимеров, полученных ОПЦ-сополимеризацией, линейно возрастала с увеличением конверсии (рис. 6), что коррелирует с повышением P_n. Напротив, характеристическая вязкость сополимеров, полученных классической радикальной сополимеризацией, либо не изменялась, либо незначительно понижалась в ходе процесса.

Полученный в присутствии БК сополимер оказался эффективным полимерным ОПЦ-агентом в

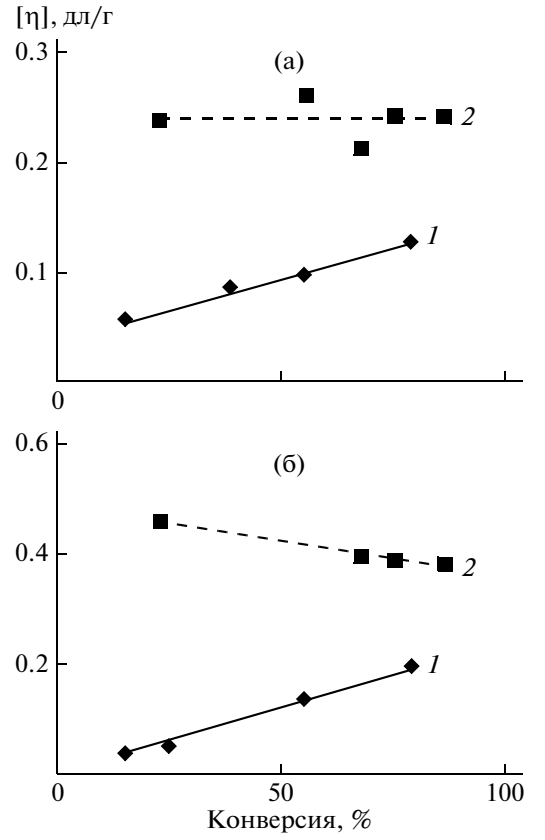


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости сополимеров, полученных в присутствии (*1*) и в отсутствие БК (*2*), от конверсии мономерной смеси в растворе 1 М NaCl (а) и в боратном буфере (б).

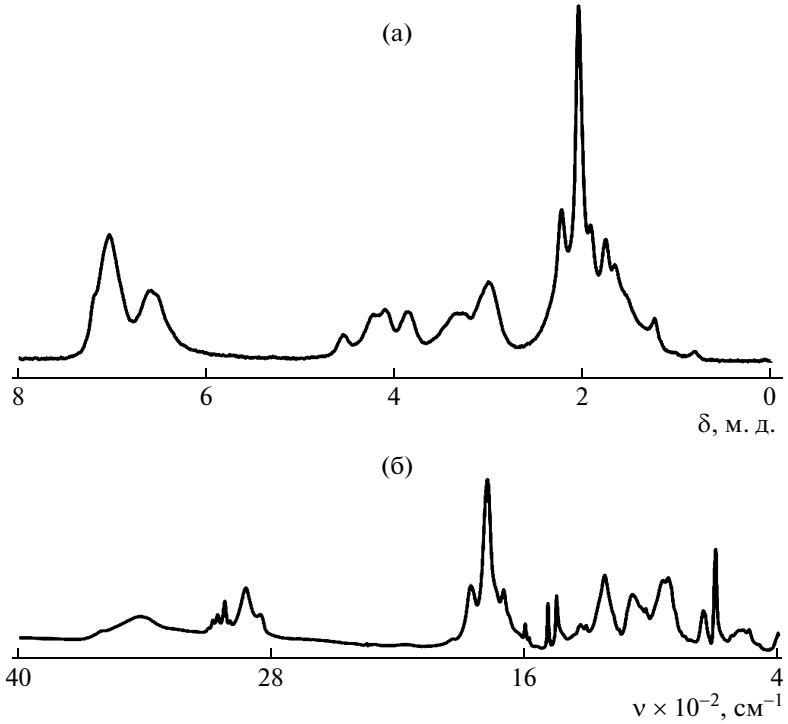
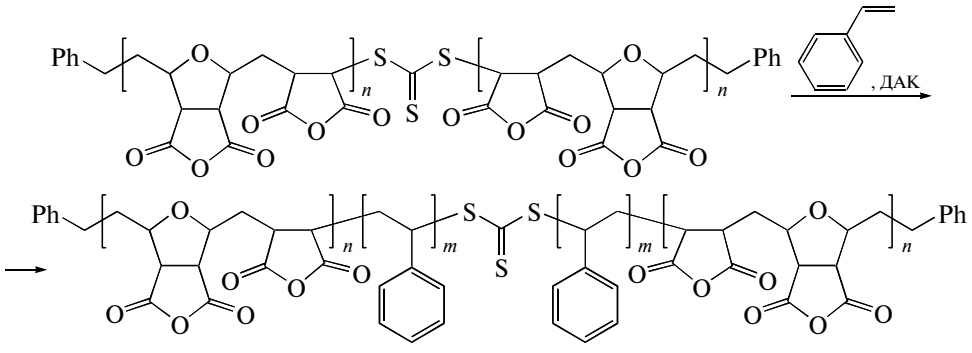


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{1}H (а) и ИК-спектр (б) полимера, полученного полимеризацией стирола (1.0 моль/л) в присутствии ДАК (3×10^{-3} моль/л) и полимерного ОПЦ-агента (3×10^{-2} моль/л) в растворе циклогексанона при 80°C в течение 3 суток.

гомополимеризации стирола. Полимерный ОПЦ-агент (3×10^{-2} моль/л) и ДАК (3×10^{-3} моль/л) растворяли в смеси стирола (1 моль/л) и циклогексанона, полимеризацию вели при 80°C в течение 3 суток. По окончании полимеризации реакционная смесь оставалась гомогенной. Выделенный полимер (как и исходный сополимер ДВМА) в отличие от гомополистирола не растворяется в бензоле; этот результат однозначно доказывает отсутствие гомополимера ПС в продукте реакции. Включение звеньев стирола в полимерную цепь было подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии (рис. 7). В спектре ПМР отчетливо видны сигналы протонов ароматических групп: 7.2–8.1 м.д. В ИК-спектрах наряду с характерными полосами поглощения ДВМА проявляются четко разрешенные пики колебаний ароматических фрагментов ПС (700, 756, 1497 и группа пиков 3000–3100 см$^{-1}$).

Согласно механизму ОПЦ-полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов, в конечном полимере активная тритиокарбонильная группа находится в центре цепи [27–29, 35]. При добавлении такого полимерного ОПЦ-агента к "чужому" мономеру образуется триблок-сополимер; при этом внедрение нового мономера происходит в середину цепи между атомом серы и концевым звеном полимерного заместителя:



(III)

В исследуемой системе образуется триблок-сополимер следующего строения: ДВМА–ПС–ДВМА. По данным ЯМР мы оценили степень полимеризации ПС-блока и суммарную степень полимеризации блоков ДВМА; они оказались близкими по значению – 17 ± 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые изучена радикальная чередующаяся циклосополимеризация МА с ДВЭ, протекающая в условиях обратимой передачи цепи. Показано, что введение ОПЦ-агента не влияет на структуру циклосополимера, но позволяет эффективно контролировать его молекулярно-массовые характеристики независимо от природы использованного растворителя. Полученный сополимер содержит активную тиокарбонильную группу и способен обеспечить псевдоживой механизм процесса при введении в свежую порцию мономера (например, стирола) и инициатора; в этом случае образуется триблок-сополимер.

В заключение авторы выражают благодарность Г.Н. Бондаренко и сотрудникам ИНХС им. А.В. Топчиева РАН за помощь в проведении ИК-спектрометрического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anionic Polymeric Drugs: Polymers in Biology and Medicine / Ed. by R.M. Ottenbrite, O. Vogl. New York: Wiley, 1980.
2. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
3. *Mustafaev M.* // J. Eng. Nat. Sci. 2004. № 4. P. 1.
4. *Butler G.B.* // J. Macromol. Sci. C. 1982–1983. V. 22. № 1. P. 89.
5. *Ottenbrite R.M.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1988. V. 58. P. 228.
6. *Butler G.B.* Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1992.
7. *Cowie J.M.G.* // Alternating Copolymers / Ed. by J.M.G. Cowie. New York; London: Plenum Press, 1985. Ch. 2. P. 19.
8. *Горшкова М.Ю., Лебедева Т.Л., Стоцкая Л.Л., Слоним И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1683.
9. *Przybulski M., Zaharko D.S., Chirigos M.A., Adamson R.H., Schultz R.M., Ringsdorf H.* // Cancer Treat. Rep. 1978. V. 62. № 11. P. 1837.
10. *Yamamoto H., Miki T., Oda T., Hirano T., Sera Y., Akagi M., Maeda H.* // Eur. J. Cancer. 1990. V. 26. № 3. P. 253.
11. *Morahan P.S., Pinto A., Stewart D., Murasko D.M., Brinton M.A.* // Antiviral Res. 1991. V. 15. № 3. P. 241.
12. *Barinsky I.F., Krentsel B.A., Gribencha S.V., Serbin A.V., Davydova A.A., Stotskaya L.L., Lazarenko A.A., Berezina L.K.* // Sov. Med. Rev. E. 1991. № 4. P. 79.
13. *Burstein M.E., Serbin A.V., Khakhulina T.V., Alymova I.V., Stotskaya L.L., Bogdan O.P., Manukchina E.E., Jdanov V.V., Sharova N.K., Bukrinskaya A.G.* // Antiviral Res. 1999. V. 41. № 3. P. 135.
14. *Козелецкая К.Н., Стоцкая Л.Л., Сербин А.В., Муниш К., Соминина А.А., Киселев О.И.* // Вопр. вирусологии. 2003. Т. 48. № 5. С. 19.
15. Pat. 5880154A USA. 1999.
16. *Киселева Я.Ю., Перминова Н.Г., Плясунова О.А., Тимофеев Д.И., Сербин А.В., Касьян Л.И., Егоров Ю.А., Гребиник Т.С., Тимофеев И.В.* // Молек. генетика, эпидемиология и вирусология. 2005. № 2. С. 33.
17. Пат. 2281297 Россия. 2006.
18. *Egorov Y., Serbin A., Alikhanova O., Burshtein M., Lupandin S., Bukrinskaya A.* // Antiviral Res. 2007. V. 74. № 3. P. 49.
19. *Serbin A.V., Timofeyev I.V., Alikhanova O.L., Perminova N.G., Semerikov V.N., Karpyshev N.N., Ermakov I.V., Timofeyev D.I., Grebinic T.S., Bakulina A.Yu., Margolis L., Kiseleva Ya.Yu.* // Antiviral Res. 2004. V. 62. № 2. P. 35.
20. *Karaseva E., Serbin A., Rodionov I., Vasiliev A., Abramov V., Alikhanova O.* // Antiviral Res. 2009. V. 82. № 2. P. 59.
21. *Serbin A., Egorov Y., Alikhanova O.* // Antiviral Res. 2007. V. 74. № 3. P. 51.
22. *Павлова М.В., Федорова Н.Е., Сербин А.В., Климова Е.В., Карасева Е.Н., Голышев С.А., Поляков В.Ю., Кущ А.А.* // Антибиотики и химиотерапия. 2008. Т. 53. № 11–12. С. 3.
23. *Serbin A., Egorov Y., Tykvinski S., Alikhanova O.* // Antiviral Res. 2006. V. 70. № 1. P. 86.
24. *Chiefari J., Chong Y.K., Ecrole F., Kristina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
25. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley, 2008.
26. *Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 565.

27. *Черникова Е.В., Терпугова П.С., Трифилов М.Ю., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Сивцов Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 6. С. 983.

28. *Черникова Е.В., Терпугова П.С., Баскаков А.А., Плуталова А.В., Гарина Е.С., Сивцов Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 4. С. 487.

29. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Polymer. 2008. V. 49. № 5. P. 1079.

30. *Chernikova E.V., Terpugova P.A., Bui Ch., Charleux B.* // Polymer. 2003. V. 44. № 15. P. 4101.

31. *Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.

32. *Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В.* Практикум по органической химии. М.: Высшая школа, 1991. С. 48.

33. *Волынский Н.П.* // Завод. лаб. 2002. Т. 68. № 10. С. 3.

34. *Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.

35. *Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.

36. *Горшкова М.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1996.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 475–481

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952:547.588.141

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ СО СТИРОЛОМ, N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ[1]

© 2011 г. И. В. Татаринова, Л. В. Морозова, М. В. Маркова, А. М. Васильцов, А. В. Иванов, Г. Ф. Мячина, С. С. Хуцишвили, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов

Учреждение Российской академии наук
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 04.05.2010 г.
Принята в печать 15.09.2010 г.

Полифункциональные реакционноспособные сополимеры ряда N-винилпиррол-2-карбальдегидов со стиролом, N-винилпирролидоном и винилглицидиловым эфиром этиленгликоля получены в присутствии ДАК (2 мас. %, 80°C, 50 ч) с выходом до 98% и ММ до 4800. Синтезированные сополимеры парамагнитны ($N = 2.0 \times 10^{15}$–2.0×10^{17} г$^{-1}$) и проявляют свойства органических полупроводников ($\sigma = 0.9 \times 10^{-11}$–$2.8 \times 10^{-7}$ См/см после допирования I_2).

Интерес к исследованию пиррольных структур поддерживается их широким распространением в природных объектах (хлорофилл, гемоглобин, гемин, витамин B_{12}, цитохромы, антибиотики, феромоны, токсины) [1–4]. Возрастающее в последние десятилетия внимание к полимерам N-винилпирролов, а также N-винилгетероциклов с аннелированным пиррольным кольцом (N-винилиндол, N-винилкарбазол) обусловлено их использованием в дизайне полупроводников с заданными характеристиками и применением в высоких технологиях – оптоэлектронике и спинтронике [5–8].

Пиррол-2-карбальдегиды являются интермедиатами и строительными блоками в синтезе различных олигопиррольных систем [9], анионных рецепторов для биомедицинского анализа, порфиринов [10, 11], лигандов для металлокомплексов [12–14] и сопряженных полимеров [15, 16]. Они также находят применение для модификации протеинов [17] и липидов [18].

Недавно ставшие доступными N-винилпиррол-2-карбальдегиды [19, 20] привлекают особое внимание вследствие практически неограниченных возможностей, которые они предоставляют для полимераналогичных превращений макромолекул, полученных на их основе. Ранее [21] нами исследована радикальная гомополимеризация (ДАК, 2 мас. %, 60–80°C, 24–50 ч) ряда N-винилпиррол-2-карбальдегидов и получены парамагнитные олигомеры (10^{17}–10^{18} г$^{-1}$) с выходом до 27% и ММ около 3200. Проиллюстрирована [21] также способность поли-N-винилпиррол-2-карбальдегидов вступать в реакцию с анилином (1 мас. % CF_3COOH, 20–80°C, 5 ч) с образованием оснований Шиффа (степень превращения 10–78%). Модификация олигомеров по альдегидной группе этантиолом (1 мас. % CF_3COOH, 20–60°C, 3–8 ч) приводила к образованию олигомеров, содержащих до 33% звеньев с тиоацетальными группами [21].

В продолжение этих исследований с целью синтеза новых функционализированных сополимеров изучена радикальная сополимеризация N-винилпиррол-2-карбальдегидов с доступными сомономерами: стирол, N-винилпирролидон (**ВП**) и винилглицидиловый эфир этиленгликоля (**ВГЭ**) в присутствии ДАК (2 мас. %) при 80°C, 50 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные N-винилпиррол-2-карбальдегиды – N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегид (**ВПК-1**), N-винил-5-(2-тиенил)пиррол-2-карбальдегид (**ВПК-2**), N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбальдегид (**ВПК-3**), N-винил-4,5-дигидробензо[*g*]индол-2-карбальдегид (**ВПК-4**) получены модифицированной реакцией Вильсмайера–Хаака с использованием комплексов

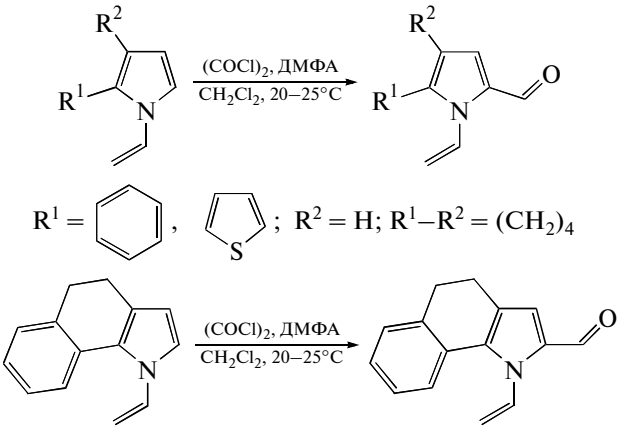
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-3230.2010.3).

E-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru (Трофимов Борис Александрович).

Таблица 1. Характеристики мономеров

Мономер	$T_{кип}$ ($T_{пл}$), °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	Литература
ВПК-1	–	1.6550	[19, 20]
ВПК-2	(34–35)	–	[19, 20]
ВПК-3	–	1.5762	[19, 20]
ВПК-4	(133–135)	–	[19, 20]
Стирол	145.2/760	1.5468	[22]
ВП	68/2	1.5132	[23]
ВГЭ	76/6	1.4480	[24]

$POCl_3$–ДМФА или $(COCl)_2$–ДМФА (выходы до 97%) [19, 20]:



Для полимеризации использовали мономеры, очищенные колоночной хроматографией (основная окись алюминия, элюент *н*-гексан : эфир = 3 : 1), чистоту контролировали методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H, константы мономеров (табл. 1) соответствовали литературным данным [19, 20]. Сомономеры стирол, N-винилпирролидон и ВГЭ [22–24] очищали дистилляцией (табл. 1).

Бензол, *н*-гексан, 1,4-диоксан очищали по общепринятым методикам [25]. В качестве инициатора использовали ДАК, дважды перекристаллизованный из этанола ($T_{пл}$ = 102°C).

ИК-спектры сополимеров N-винилпиррол-2-карбальдегидов в области 400–4000 $см^{-1}$ регистрировали на приборе "Bruker IFS25"в таблетках с KBr.

Спектры ЯМР ^{1}H получали на приборе "Bruker DPX 400" (400 МГц) в $CDCl_3$, внутренний стандарт гексаметилдисилоксан.

Электрическую проводимость измеряли с использованием стандартного тераомметра Е6-13А. Исследуемые образцы готовили в виде таблеток путем прессования под давлением 70 МПа. Допирование полимеров йодом проводили диффузионным способом из газовой фазы.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре "ELEXSYS E-580 Bruker" на частоте 9.7 ГГц в непрерывном и импульсном режиме при комнатной температуре. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали методом двойного интегрирования с применением калиброванных стандартов (дифенилпикрилгидразил). Для определения релаксационных характеристик использовали стандартные импульсные последовательности. Для спин-решеточной релаксации (T_1) трехимпульсная последовательность π-T-$\pi/2$-τ-π (стимулированное эхо), для спин-спиновой релаксации (T_2) – двухимпульсная последовательность $\pi/2$-τ-π, где $\pi/2$ = 20 нс, τ = 250 нс и T = 750 нс. Параметры T и τ подбирали таким образом, чтобы амплитуда сигнала эхо была максимальной и спад ее соответствовал максимальному выходу экспоненты на нулевую линию [26].

Кривые образцов ТГА и ДТА снимали на дериватографе Q-1500 (МОМ, Венгрия), максимальная температура 700°C, скорость нагревания на воздухе 5 град/мин, чувствительность ДТА 1/10.

ММ определяли изопиестическим методом в бензоле при 60°C, стандарт азобензол [27].

Кривые осаждения при турбидиметрическом титровании получали на фотоэлектрокалориметре ФЭК-М. Сополимеры растворяли в бензоле, в качестве осадителя использовали *н*-гексан.

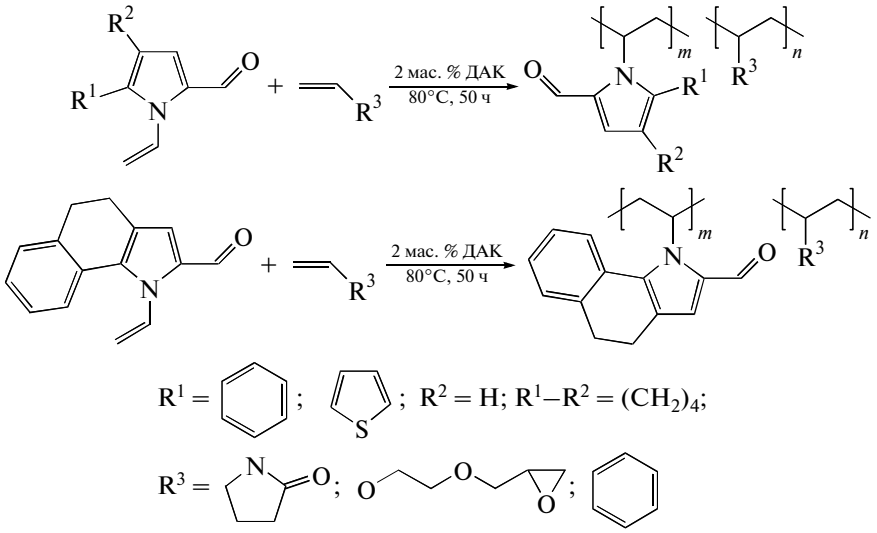
Количественную оценку состава сополимеров N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегида со стиролом проводили ИК-спектроскопически по интенсивности полосы 1667 $см^{-1}$, характерной для валентных колебаний карбонильной группы, по методике, описанной в работе [28]. Предварительно была доказана выполнимость закона Ламберта–Бугера–Бера для растворов этого сополимера в диоксане.

Сополимеризация N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбальдегида (ВПК-3) и стирола (типовой опыт)

Сополимеризацию 0.36 г (2.06 ммоль) ВПК-3 и 0.64 г (6.17 ммоля) стирола в присутствии 0.02 г (0.12 ммоля, 2 мас. %) ДАК проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона (80°C, 50 ч). Сополимер растворяли в 1 мл бензола и осаждали в 30 мл *н*-гексана, промывали осадителем (3 × 20 мл) и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) до постоянной массы. Получили 0.50 г (выход 50%) сополимера в виде порошка бежевого цвета, $T_{пл}$ = 138–142°C. Состав сополимера рассчитывали по данным элементного анализа (содержание азота). Найдено, %: C 86.57; H 8.00; N 2.28. Характеристики сополимера приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что N-винилпиррол-2-карбальдегиды легко вступают в сополимеризацию со стиролом, N-винилпирролидоном и ВГЭ (ДАК 2 мас. %, 80°C, 50 ч), образуя функционализированные линейные растворимые (бензол, хлороформ, диоксан) сополимеры (порошки или смолы) с выходом до 98% (табл. 2).



Структура и состав сополимеров подтверждены методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H, а также данными элементного анализа.

В ИК-спектрах сополимеров исчезают полосы поглощения винильных групп (3100–3121, 1630–1643, 1620, 1204, 966–976, 865–877, 581–606 см$^{-1}$). Полосы остальных групп и связей уширены, как это характерно для полимеров. Появляются полосы полимерной цепи (CH, CH_2): 2925, 2870 см$^{-1}$. В спектрах сохраняются полосы поглощения пиррольного кольца в области 1539–1565, 1366–1387, 1300–1324, 704–724 см$^{-1}$ и карбонильной группы 1655–1670 см$^{-1}$, для сополимеров с ВГЭ: 1096–1123 см$^{-1}$ (C–O); 3059, 911–920, 854–860 см$^{-1}$ (эпоксидное кольцо); для сополимеров со стиролом: 1580, 790, 760–765 см$^{-1}$ (бензольное кольцо); для сополимеров с N-винилпирролидоном: 1690 см$^{-1}$ (C=O) и 1500 см$^{-1}$ (колебания цикла).

В спектрах ЯМР ^{1}H полимеров исчезают сигналы винильной группы 4.90–5.27 и 5.05–5.41 м.д. (=CH_2) и 7.19–7.54 м.д. (CH=), при этом появляются широкие сигналы в области 2.70 м.д. (–CH_2– полимерной цепи) и 3.50 м.д. (N–CH). Сигналы пиррольного кольца (6.70–7.05, 6.54–6.80 м.д.) и формильной группы HC=O (9.11–9.54 м.д.) остаются практически неизменными.

Данные турбидиметрического титрования – плавный ход зависимости оптической плотности от доли осадителя (система бензол–*н*-гексан) подтверждают получение сополимеров и отсутствие примесей соответствующих гомополимеров.

Ранее нами было показано, что для N-винилпиррол-2-карбальдегидов характерна низкая активность в радикальной полимеризации [21]. В этом случае важную роль на стадии роста цепи играют пространственные факторы: большой объем замещенных пиррольных структур уменьшает вероятность соударения молекул с растущим макрорадикалом, к тому же и сам активный радикальный центр стерически заблокирован [1]. Ингибирующее влияние на процесс полимеризации также оказывает взаимодействие растущего радикала с соседними карбонильными заместителями через пространство как в одной макромолекуле, так и межмолекулярно [21].

Экспериментально установлено, что сополимеры N-винилпиррол-2-карбальдегидов со стиролом, N-винилпирролидоном и ВГЭ образуются при любом исходном соотношении сомономеров. Их состав и ММ определяются, как обычно, составом исходной мономерной смеси и строением (реакционной способностью) сомономера. Необходимо отметить, что во всех случаях (кроме ВГЭ) выход сополимеров падает с ростом доли карбальдегидного сомономера в реакционной смеси, а величина ММ не превышает 4800 и изменяется симбатно доли N-винилпиррольной компоненты в исходной смеси сомономеров, кроме сополимеризации с ВГЭ (табл. 2).

Ранее показано [21], что для поли-N-винилпиррол-2-карбальдегидов характерны низкие ММ (1800–3200). При сополимеризации с ВГЭ

Таблица 2. Сополимеризация N-винилпиррол-2-карбальдегидов (M_1) с виниловыми мономерами (M_2) (ДАК 2 мас. %, 80°C, 50 ч, в массе)

Состав исходной смеси, мол. доли		Выход, %	Состав сополимера, мол. доли*		$T_{пл}$, °C	ММ
M_1	M_2		m_1	m_2		
N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегид–винилглицидиловый эфир этиленгликоля						
0.10	0.90	16	0.44	0.56	смола	1650
0.25	0.75	24	0.56	0.44	смола	1750
0.50	0.50	39	0.61	0.39	84–86	1900
0.75	0.25	46	0.66	0.34	85–87	1900
0.90	0.10	61	0.77	0.23	88–90	2300
N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегид–стирол**						
0.10	0.90	98	0.17	0.83	120–124	4800
0.25	0.75	60	0.19	0.81	116–120	4700
0.50	0.50	57	0.49	0.51	108–112	4400
0.75	0.25	24	0.77	0.23	98–102	4100
0.90	0.10	22	0.88	0.12	95–98	3900
N-винил-5-(2-тиенил)пиррол-2-карбальдегид–N-винилпирролидон						
0.10	0.90	89	0.10	0.90	смола	2600
0.25	0.75	70	0.27	0.73	смола	2300
0.50	0.50	47	0.40	0.60	78–82	2100
0.70	0.30	36	0.53	0.47	81–85	2000
0.80	0.20	21	0.54	0.46	81–85	2000
N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбальдегид–стирол						
0.10	0.90	90	0.14	0.86	140–144	4300
0.25	0.75	50	0.19	0.81	138–142	4200
0.50	0.50	26	0.36	0.64	134–138	3800
0.70	0.30	17	0.51	0.49	128–132	3400
N-винил-4,5-дигидробензо[*g*]индол-2-карбальдегид–стирол***						
0.10	0.90	72	0.11	0.89	142–146	3800
0.25	0.75	56	0.13	0.87	140–144	3800
0.50	0.50	23	0.27	0.73	132–136	3500
0.70	0.30	20	0.41	0.59	126–130	3000
0.80	0.20	16	0.43	0.57	124–128	3000
N-винил-4,5-дигидробензо[*g*]индол-2-карбальдегид–винилглицидиловый эфир этиленгликоля****						
0.10	0.90	10	0.10	0.90	смола	1600
0.25	0.75	19	0.16	0.84	смола	1650
0.50	0.50	38	0.23	0.77	94–96	1850
0.75	0.25	43	0.29	0.71	96–98	1900
0.90	0.10	59	0.34	0.66	98–100	2000

* Расчет по данным элементного анализа (содержание азота или серы).
** Расчет состава сополимера по данным ИК-спектров.
*** Полимеризация при 60°C в бензоле (мономеры : бензол = 1 : 1).
**** Полимеризация в бензоле (мономеры : бензол = 1 : 1).

дополнительный вклад в снижение ММ и выходов сополимеров вносит малая активность ВГЭ в радикальной полимеризации [1, 29]. Например, при сополимеризации ВПК-1 и ВГЭ с увеличением доли последнего выход сополимеров уменьшается от 61 до 16%, а ММ от 2300 до 1650 (табл. 2). При большом содержании ВГЭ сополимеры представляют собой смолы.

Таблица 3. Электропроводность сополимеров

Сополимер	σ, См/см		Содержание I_2, %
	недопированный	допированный I_2	
ВПК-3 : стирол (0.14 : 0.86)	4.2×10^{-13}	0.9×10^{-11}	11
ВПК-3 : стирол (0.36 : 0.64)	3.7×10^{-13}	7.0×10^{-11}	31
ВПК-4 : ВГЭ (0.29 : 0.71)	3.5×10^{-13}	2.8×10^{-7}	62
ВПК-4 : ВГЭ (0.34 : 0.66)	6.6×10^{-14}	1.8×10^{-7}	61
ВПК-2 : ВП (0.54 : 0.46)	5.1×10^{-13}	2.5×10^{-7}	64

Таблица 4. Характеристики сигналов ЭПР сополимеров

Образец, №	Сополимер	N, $г^{-1}$	ΔH, Гс	g-фактор	Параметр асимметрии A/B
1	ВПК-3 : стирол (0.36 : 0.64 мол. доли)	2.0×10^{17}	7.7	2.0051	1.23
2	ВПК-3 : стирол (допированный I_2)	6.7×10^{17}	10.2	2.0055	0.84
3	ВПК-4 : ВГЭ (0.34 : 0.66 мол. доли)	2.0×10^{15}	8.0	2.0050	1.36
4	ВПК-4 : ВГЭ (допированный I_2)	6.5×10^{17}	13.3	2.0060	0.97

Увеличение содержания ВПК-1 в исходной смеси при сополимеризации со стиролом приводит к снижению выхода сополимеров от 98% до 22% и ММ от 4800 до 3900 (табл. 2), что согласуется с относительно низкой активностью N-винилпирролов в радикальной сополимеризации со стиролом [30, 31]. При этом полученные сополимеры отличаются более высокой ММ (3000–4800) по сравнению с аналогичными гомополимерами N-винилпиррол-2-карбальдегидов [21].

Синтезированные сополимеры обладают электрической проводимостью порядка 10^{-13}–10^{-14} См/см, которая после допирования образцов йодом возрастает до 10^{-7}–10^{-11} См/см (табл. 3). Полученные значения электропроводности позволяют отнести сополимеры к классу высокоомных органических полупроводников. Согласно структуре полученных сополимеров можно предположить, что механизм генерации и транспорта носителей заряда в них аналогичен установленному для виниловых полимеров с насыщенной основной цепью и локализованными сопряженными фрагментами в боковой цепи [32, 33].

Сополимеры ВПК-3 : стирол = 0.36 : 0.64 мол. доли (образец 1) и ВПК-4 : ВГЭ = 0.34 : 0.66 мол. доли (образец 3) парамагнитны (табл. 4). Для полимеров, не имеющих развитой системы сопряженных связей, это может быть обусловлено поляронами (ион-радикалами), которые могут возникать за счет внутри- или межмолекулярного переноса электрона от донорной части молекулы (в данном случае пиррольного фрагмента) к акцепторной части (альдегидной группе) [34, 35]. Сигналы сополимеров характеризуются асимметричной формой линии, однако в отличие от гомополимеров (A/B < 1, 0.96 и 0.85 для ВПК-3 и ВПК-4 соответственно [21]) имеют параметр асимметрии сигнала больше единицы (табл. 4). Кроме того, по сравнению с гомополимерами (1.3×10^{18} и 2.7×10^{17} $г^{-1}$ для ВПК-3 и ВПК-4 соответственно [21]) концентрация парамагнитных центров сополимеров несколько ниже, а величина g-фактора заметно отличается от чисто спинового значения $g = 2.0023$ (табл. 4), что свидетельствует о наличии в исходном сополимере вклада спин-орбитальных взаимодействий. Асимметрия же сигнала ЭПР исходных образцов 1 и 3 (A/B > 1) может быть вызвана наложением нескольких сигналов от различных парамагнитных центров. Сигналы сополимеров достаточно узкие (7.7 и 8.0 Гс), что позволяет при комнатной температуре в импульсном режиме зарегистрировать спиновое эхо и узнать для этих образцов время релаксации (табл. 5), определяющее ширину резонансной линии. Каждый сополимер характеризуется временем спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксаций из двух составляющих (табл. 5). Это свидетельствует о сложном характере взаимодействий неспаренных электронов с окружением, а также согласуется с предположением о наличии в исследованных сополимерах нескольких (двух) типов парамагнитных центров. Как следует из табл. 5, $T_1 \gg T_2$, что характерно для магниторазбавленных парамагнетиков [36].

Допирование йодом сополимеров (ВПК-3 : : стирол и ВПК-4 : ВГЭ) приводит к существенным изменениям характеристик сигнала ЭПР: изменению формы линии, увеличению g-фактора и уширению линий сигналов (табл. 4). Параметры

Таблица 5. Релаксационные характеристики T_1 и T_2 [37] сополимеров (комнатная температура)

Образец, №*	Время спин-решеточной релаксации (T_1)**, нс	Время спин-спиновой релаксации (T_2)***, нс
1	$T_1' = 13795$	$T_2' = 238$
	$T_1'' = 44897$	$T_2'' = 1453$
2	$T_1' = 8414$	$T_2' = 282$
	$T_1'' = 47626$	$T_2'' = 1101$
3	$T_1' = 21423$	$T_2' = 149$
	$T_1'' = 82390$	$T_2'' = 2023$

* По табл. 4.

** T_1' – вклад, обусловленный спин-решеточным взаимодействием; T_1'' – вклад в тепловое рассеяние энергии за счет дипольного спин-спинового взаимодействия.

*** T_2' – вклад в релаксацию обменного спин-спинового взаимодействия; T_2'' – вклад, обусловленный процессами гомогенного уширения.

асимметрии становятся меньше единицы, увеличивается концентрация парамагнитных центров до 6.7×10^{17} г$^{-1}$. Измерение релаксационных характеристик для допированных йодом сополимеров при комнатной температуре было выполнено только для образца 2, тогда как для образца 4 зарегистрировать сигнал электронного спинового эха не удалось. Увеличение же значения g-фактора может быть обусловлено дополнительным взаимодействием неспаренного электрона с атомами йода.

Исследование термоокислительной деструкции на примере сополимера ВПК-3 : стирол (0.14 : 0.86, мол. доли) показало его стабильность до 30°С. При 320°С потеря массы составляет 20%, далее в интервале 330–345°С сополимер быстро теряет массу (до 90%). На кривой ДТА зафиксированы два эндотермических пика при 330 и 350°С ($\Delta T = 55$°С) и один экзотермический пик при 385°С ($\Delta T = 18$°С). Распад сополимера завершается при 400°С.

Таким образом, в свободнорадикальных условиях получены новые полифункциональные реакционноспособные сополимеры ряда N-винилпиррол-2-карбальдегидов со стиролом, N-винилпирролидоном и винилглицидиловым эфиром этиленгликоля, перспективные для дизайна органических полупроводников, в частности путем контролируемого допирования таким акцептором электронов, как I_2. Такие сополимеры, содержащие высоко реакционноспособные альдегидные и эпоксидные группы, открывают широкие возможности для направленной их модификации с целью синтеза новых полимерных материалов для оптоэлектроники и медицины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трофимов Б.А., Михалева А.И.* N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
2. *Trofimov B.A.* Pyrroles / Ed. by A. Jones. New York: Wiley, 1992. P. 131.
3. *Mikhaleva A.I., Schmidt E.Yu.* // Selected Methods for Synthesis and Modification of Heterocycles / Ed. by V.G. Kartsev. Moscow: IBS Press, 2002. P. 331.
4. *Romila D., Schlingmann G., Valerie S., Xidong F., Carter G.* // J. Nat. Prod. 2005. V. 68. P. 277.
5. *Brustolin F., Castelvetro V., Ciardelli F., Ruggeri G., Colligiani A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 253.
6. *Wang G.X., Yang L., Chen Y., Wang J.Z., Bewlay S., Liu H.K.* // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. № 24. P. 4649.
7. *Lasse B., Keld W., Bjorn W.-J., Torben J.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 3. P. 341.
8. *Wang W., Yu D., Tian F.* // Synth. Met. 2008. V. 158. P. 717.
9. *Krustalev V.N., Ustynyuk J.A.* // Org. Lett. 2005. № 7. P. 5277.
10. *Furuta H., Maeda H., Furuta T., Osuka A.* // Org. Lett. 2000. № 2. P. 187.
11. *Wiehe A., Ruppa C., Senge M.O.* // Org. Lett. 2002. № 4. P. 3807.
12. *Yang L.-Y., Chen Q.-Q., Yang G.-Q., Ma J.-S.* // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 10037.
13. *Yang L., Zhang Y., Chen Q., Ma J.-S.* // Monatsch. Chem. 2004. V. 135. P. 223.
14. *Zhang G., Yang G., Chen Q., Ma J.-S.* // Cryst. Growth Des. 2005. № 5. P. 661.
15. *Simionescu C.I., Grovu-Ivanoiu M., Cianga I., Grigoras M., Duca A., Cocarla I.* // Angew. Makromol. Chem. 1996. V. 239. P. 1.
16. *Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Berlin A., Pagani G., Canavesi A., Casalbore-Miceli G.* // Synth. Met. 1996. V. 78. P. 51.
17. *Hofmann T.* // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. P. 3902.
18. *Utzman C.M., Lederer M.O.* // Carbhydr. Res. 2000. V. 325. P. 157.
19. *Mikhaleva A.I., Zaitsev A.B., Ivanov A.V., Schmidt E.Yu., Vasil'tsov A.M., Trofimov B.A.* // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. P. 3693.
20. *Mikhaleva A.I., Ivanov A.V., Skital'tseva E.V., Ushakov I.A., Vasil'tsov A.M., Trofimov B.A.* // Synthesis. 2009. № 4. P. 587.
21. *Морозова Л.В., Татаринова И.В., Маркова М.В., Васильцов А.М., Иванов А.В., Вакульская Т.И., Михалева А.И., Трофимов Б.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 11. С. 2134.
22. *Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И.* Полистирол. Физикохимические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975.

23. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
24. *Трофимов Б.А.* Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981.
25. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Ридуак Дж., Тупс Э.* Органические растворители, физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
26. *Салихов М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д.* Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.
27. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
28. *Шостаковский М.Ф., Сидельковская Ф.П., Атавин А.С., Минакова Т.Т., Кельман Е.П., Морозова Л.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 39. С. 847.
29. *Минакова Т.Т., Волков А.Н., Усманова Т.А., Морозова Л.В., Скворцов Ю.М., Трофимов Б.А.* // Журн. прикл. химии. 1977. № 11. С. 155.
30. *Даниловцева Е.Н., Анненков В.В., Домнина Е.С., Михалева А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1925.
31. *Маркова М.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
32. *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
33. *Ванников А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
34. *Thakur M., Elman B.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 3. P. 2042.
35. *Thakur M.* // J. Macromol. Sci., Chem. 2001. V. 38. № 12. P. 1337.
36. *Лебедев Ю.А., Косых Л.П., Чувыров А.Н., Феррер-Англада Н., Машкина Е.А.* // Журн. техн. физики. 2004. Т. 30. № 11. С. 72.
37. *Schweiger A., Jeschke G.* Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. London: Oxford Univ. Press, 2001.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 482–486

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК (515+64):542.952

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2011 г. В. Ф. Куренков, А. В. Куренков*, Ф. И. Лобанов **

**Казанский государственный технологический университет*
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

***Общество с ограниченной ответственностью*
"Компания Нью Текнолоджис Плюс"
117403 Москва, Востряковский пр., 10Б, стр. 1

Поступила в редакцию 15.02.2010 г.
Принята в печать 29.06.2010 г.

Изучено влияние природы растворителей на кинетические параметры процесса и значение характеристической вязкости сополимеров, образующихся при гомогенной радикальной сополимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с натриевой солью акриловой кислоты в воде, смесях вода–метанол (92 : 8, 84 : 16, 75 : 25, 50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50) при pH 9 и 60°C, инициированной персульфатом калия. Значения начальной скорости сополимеризации увеличиваются с ростом концентрации сомономеров и инициатора, содержания 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в исходной мономерной смеси и воды в смеси вода–метанол, а также в последовательности растворителей вода–метанол < вода–изопропанол. Характеристическая вязкость и выход сополимера возрастают с увеличением содержания 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в исходной смеси мономеров и воды в смесях вода–метанол, а также при замене изопропанола на метанол. Определены константы сополимеризации мономеров в смесях вода–метанол (50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50).

Водорастворимые сополимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и акриловой кислоты являются флокулянтами [1, 2] и стабилизаторами дисперсных систем [1], ингибиторами отложений солей алюминия и железа в водных системах [3, 4], загустителями [5] и антистатическими агентами [6]. Эффективность применения сополимеров определяется их молекулярно-массовыми характеристиками, которые при сополимеризации ионогенных мономеров обычно регулируют путем использования растворителей различной природы [7, 8]. Изменение природы и состава бинарных растворителей позволяет варьировать параметры реакционной среды и управлять процессом сополимеризации. Ранее нами было изучено влияние ионной силы растворов (за счет добавок NaCl [9] и изменения концентрации мономерной смеси [10]) на сополимеризацию натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (**Na-АМС**) с натриевой солью акриловой кислоты (**Na-АК**) в водных растворах, а также оценено влияние природы катиона (Na^+, N_4^+) на сополимеризацию Na-АМС с солями акриловой кислоты в водных растворах [11]. В данной работе исследованы закономерности гомогенной сополимеризации этих мономеров в смесях вода–спирт (метанол и изопропанол), имеющих различную сольватирующую и ионизирующую способность.

E-mail: alexey-kurenkov@yandex.ru (Куренков Алексей Валерьевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Na-АМС, полученную потенциометрическим титрованием водного раствора 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (реактив фирмы "Lubrizol", Англия с $T_{пл}$ = = 185°C) водным раствором NaOH до pH 9. Na-АК, полученную биокаталитическим методом (открытое акционерное общество "Биоамид", Саратов), применяли в виде водного раствора с концентрацией 31%. Персульфат калия дважды перекристаллизовывали из водных растворов (содержание по окислительно-восстановительному методу 97.8%). Остальные реактивы квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки, гелий – высокой чистоты. Все растворы готовили в дистиллированной воде.

Сополимеризацию проводили по ранее описанной методике [9]. Перед реакцией растворы мономеров барботировали гелием. Сополимеризацию проводили в стеклянных дилатометрах; за ходом реакции следили по изменению объема реакционной смеси во времени с помощью катето-

метра КМ-8. Начальную скорость сополимеризации (v_0) определяли при малых конверсиях ($x < 3\%$). Конверсию рассчитывали по формуле

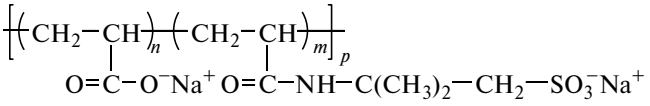
$$x = \frac{\Delta\upsilon}{\upsilon K} \times 100$$

Здесь υ и $\Delta\upsilon$ – исходный объем реакционного раствора и его изменение при сополимеризации (см^3); K – уменьшение объема системы при 100%-ном превращении мономеров в сополимер при температуре опыта

$$K = K'_{\text{Na-AMC}}\omega + K'_{\text{Na-AK}}(100 - \omega),$$

где $K'_{\text{Na-AMC}}$ и $K'_{\text{Na-AK}}$ – факторы контракции для гомополимеризации Na-AMC и Na-AK; ω – содержание Na-AMC в исходной мономерной смеси (мол. %).

После завершения реакции сополимер высаживали из водно-спиртовых растворов в большой избыток ацетона, промывали ацетоном и сушили при 50°C до постоянной массы. Содержание звеньев Na-AMC в сополимере



определяли по данным элементного анализа на серу методом, описанным в [12].

Характеристическую вязкость [η] определяли в 0.5 моль/л NaCl при 30°C, используя капиллярный вискозиметр ВПЖ-3 с $d_к = 0.56$ мм. Значения pH измеряли с помощью иономера И-120.2 со стеклянным (ЭСЛ 65-07) и хлорсеребряным электродом (ЭВЛ 1 М3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию Na-AMC (M_1) с Na-AK (M_2) проводили в 30%-ных растворах мономеров в воде, смесях вода–метанол (92 : 8, 84 : 16, 75 : 25, 50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50) при pH 9 и 60°C в присутствии персульфата калия (5×10^{-4} моль/л). Во всех средах реакция протекала в гомогенных условиях и самопроизвольного образования сополимеров не отмечено. Проведение реакции при pH 9 позволяло исключить зависимость скорости распада инициатора от ионной силы раствора [13] и обеспечить эффективность инициирования [14].

В табл. 1 показано влияние состава смеси вода–метанол на сополимеризацию Na-AMC с Na-AK. Как видно, с повышением содержания воды в смеси вода–метанол увеличиваются значения начальной скорости полимеризации (v_0), характеристической вязкости и выхода сополимера за 1 ч. По-видимому, с ростом содержания воды в смеси вода–спирт усиливается протонодонорная способность среды и повышается концентрация водородных связей между группой C=O у обоих

Таблица 1. Зависимость v_0, [η] и выхода сополимера от состава смеси вода–метанол при сополимеризации Na-AMC с Na-AK ($[M_1]/[M_2] = 5 : 5$ (мол. отн.))

Соотношение смеси вода–метанол, об. %	$v_0 \times 10^4$, моль/л с	[η], см^3/г	Выход, % (за 1 ч)
100 : 0	2.1	182	96
92 : 8	0.8	–	58
84 : 16	0.5	71	47
75 : 25	0.4	61	25
50 : 50	0.3	40	–

мономеров и растворителем. В результате может увеличиться полярность двойной связи мономеров, что подтверждается спектральными данными в протонных растворителях для акриловой кислоты и акриламида, производным которого является Na-AMC [15]. Это повышает реакционную способность мономеров при сополимеризации и способствует увеличению значения v_0.

Возрастание содержания метанола в смеси вода–метанол сопровождается уменьшением [η]. Понижение значения характеристической вязкости сополимеров может быть вызвано уменьшением их ММ за счет усиления реакции передачи цепи на подвижные атомы водорода в гидроксильной группе метанола.

Рассмотрим влияние состава исходной смеси мономеров на сополимеризацию Na-AMC с Na-AK в смесях вода–метанол (50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50). На рис. 1 приведены значения v_0, [η] и выхода сополимера за 1 ч в указанных растворителях. Увеличение содержания Na-AK в исходной смеси мономеров (M_2) понижает значения v_0 и [η], что характерно для полимеризации ионогенных мономеров [7, 8]. Симбатно изменяется и зависимость выхода сополимера от состава исходной смеси мономеров (рис. 1в).

Сопоставление данных рис. 1 при $M_2 = \text{const}$ позволяет отметить, что при замене метанола на изопропанол в смеси вода–спирт значения v_0 увеличиваются вплоть до $M_2 = 0.6$ (рис. 1а), а значения [η] и выхода сополимера уменьшаются. Изменение [η], вероятно, вызвано уменьшением ММ сополимера вследствие большей способности изопропанола участвовать в реакциях передачи цепи по сравнению с метанолом.

На рис. 2 показана зависимость состава сополимера при малых конверсиях от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации Na-AMC с Na-AK в смесях вода–метанол (кривая *1*) и вода–изопропанол (кривая *2*). В исследованных растворителях независимо от состава исходной мономерной смеси образуются сополимеры, обогащенные звеньями Na-AK. При переходе от метанола (кривая *1*) к изопропанолу (кривая *2*) на-

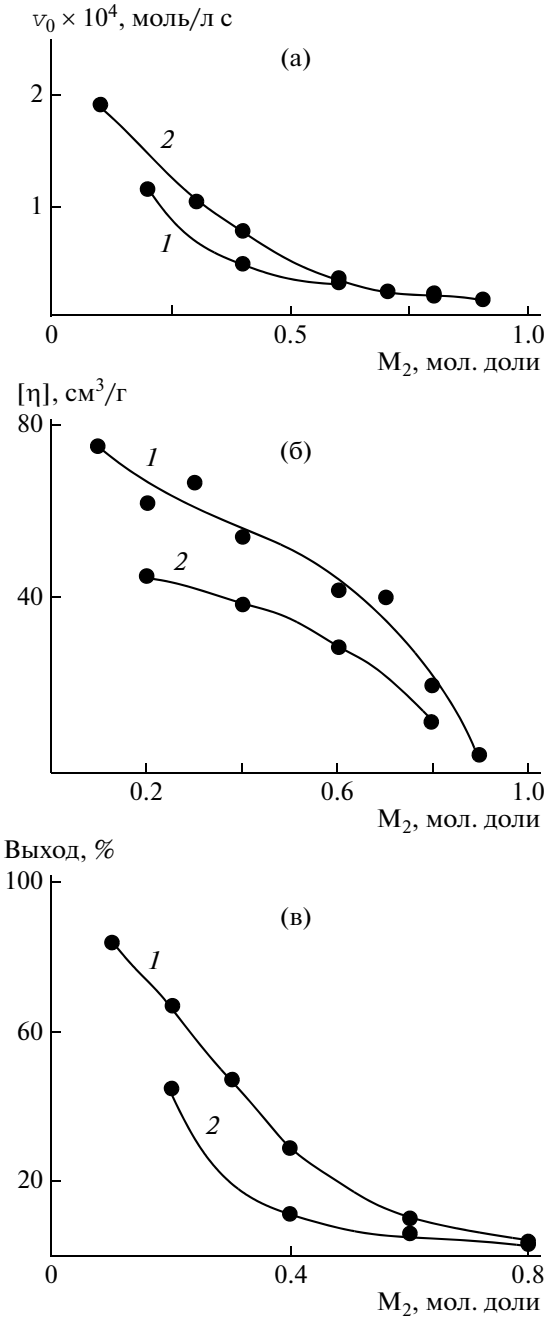


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации v_0 (а) Na-AMC с Na-AK в смеси вода–спирт (50 : 50), характеристической вязкости [η] (б) и выхода за 1 ч (в) сополимеров от содержания Na-AK в исходной смеси мономеров M_2. Спирт: *1* – метанол, *2* – изопропанол.

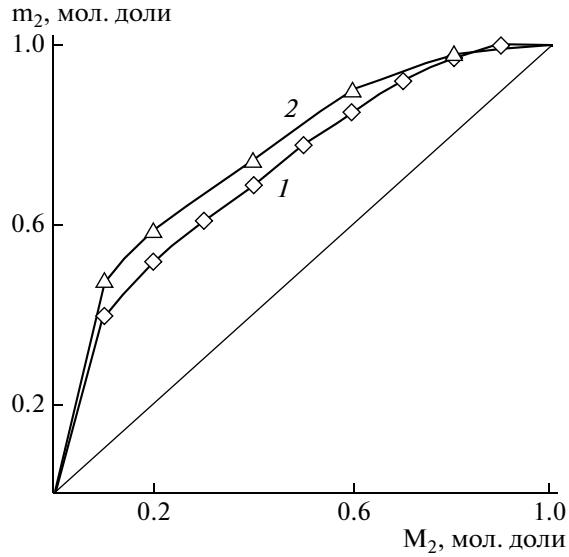


Рис. 2. Зависимость содержания звеньев Na-AK (m_2) в сополимере Na-AMC с Na-AK от содержания Na-AK в исходной смеси мономеров (M_2) при сополимеризации в смесях вода–спирт (50 : 50). Спирт: *1* – метанол; *2* – изопропанол.

блюдается небольшое увеличение содержания звеньев Na-AK в сополимере при $M_2 = \text{const}$. Из данных о составе сополимера методом Келена–Тюдеша [16] были найдены значения относительных активностей мономеров при сополимеризации (табл. 2). При сополимеризации в смесях вода–метанол и вода–изопропанол $r_2 > r_1$, что количественно подтверждает бóльшую реакционную способность Na-AK при сополимеризации по сравнению с Na-AMC.

Для объяснения полученных данных рассмотрим влияние природы растворителей на ионизационное равновесие ионогенных групп у мономеров и макрорадикалов:

$$\underset{\textbf{I}}{A^-X^+} \rightleftharpoons \underset{\textbf{II}}{A^- \,||\, X^+} \rightleftharpoons \underset{\textbf{III}}{A^- + X^+},$$

где I, II и III – контактные, разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы.

При замене изопропанола на метанол в смеси вода–спирт увеличиваются полярность среды и степень ионизации ионогенных групп мономеров и их звеньев в макрорадикалах, что смещает вправо ионизационное равновесие. В результате усиливаются электростатические отталкивания между фиксированными одноименными зарядами вдоль цепи, что косвенно подтверждается вискозиметрическими данными для сополимера Na-AMC с Na-AK (рис. 3). Концентрационные зависимости приведенной вязкости $(\eta_{уд}/c_п) = f(c_п)$ во всех растворителях имеют полиэлектролитный характер [17]. Сопоставление данных рис. 3 при постоянном значении $c_п$ показывает увеличение значений $\eta_{уд}/c_п$ в ряду вода–изопропанол (50 : 50) < вода–метанол (50 : 50) < вода, что может быть вызвано увеличением эффективных размеров макромолекулярных клубков сополимера в результате усиления электростатических

отталкиваний между одноименными зарядами ($-COO^-$ и $-SO_3^-$) вдоль цепи.

В условиях сополимеризации при переходе от изопропанола к метанолу в смеси вода–спирт усиливается электростатическое отталкивание между акрилат-анионами мономера Na-АК и макрорадикалами с концевым звеном Na-АК в актах роста цепи, а также между указанными макрорадикалами в актах обрыва цепи, что уменьшает значения k_p и k_o. Вероятно, определяющим является понижение k_p, что приводит к уменьшению значений v_0 (рис. 1а) и r_2 (табл. 2). Напротив, в условиях эксперимента r_1 изменяется незначительно при изменении природы растворителя (табл. 2). Причиной этому, на наш взгляд, является различие в размерах заместителей, на концах которых расположены ионогенные группы. В молекуле Na-АМС заместитель имеет большие линейные размеры

$$[-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3^-Na^+]$$

и способен принимать большее число конформаций в пространстве по сравнению с Na-АК, имеющим короткий заместитель ($[-C(O)-O^-Na^+]$). Поэтому электростатические эффекты в актах роста цепи для макрорадикалов с концевыми звеньями Na-АМС не играют заметной роли и практически не сказываются на значениях r_1 при изменении природы исследованных растворителей (табл. 2).

Для установления зависимости общей скорости процесса от концентрации компонентов проводили опыты при переменной концентрации Na-АМС, Na-АК и персульфата калия при постоянстве концентрации остальных реагентов в смеси вода–изопропанол (50 : 50) (рис. 4). Видно, что с увеличением концентрации сомономеров и инициатора значения v_0 возрастают. По данным рис. 4 были определены значения порядков скорости реакции по концентрации Na-АМС, Na-АК и инициатору:

$$V = k_{эф}[\text{Na-АМС}]^{2.3}[\text{Na-АК}]^{0.9}[\text{персульфат калия}]^{0.5},$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости сополимеризации.

Значения приведенных в уравнении порядков реакции по мономерам согласуются с установленными ранее в работе [10].

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность получения водорастворимых сополимеров Na-АМС с Na-АК с варьируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и кинетическими параметрами сополимеризации путем изменения природы и состава смеси вода–спирт.

Таблица 2. Параметры сополимеризации Na-АМС с Na-АК в смесях вода–спирт

Растворитель	r_1 (Na-АМС)	r_2 (Na-АК)
Вода–метанол (50 : 50)	0.10 ± 0.01	2.30 ± 0.04
Вода–изопропанол (50 : 50)	0.06 ± 0.01	3.35 ± 0.04

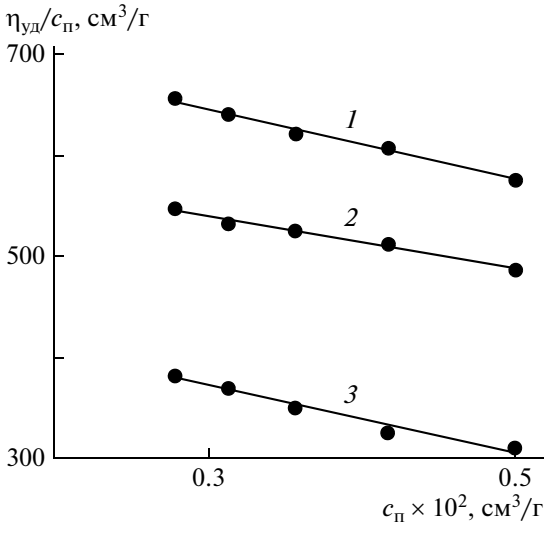


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c_п$) от концентрации сополимера ($c_п$) Na-АМС с Na-АК (содержание в сополимере звеньев Na-АК 69 мол. %). Растворитель: *1* – вода, *2* – вода–метанол (50 : 50), *3* – вода–изопропанол (50 : 50).

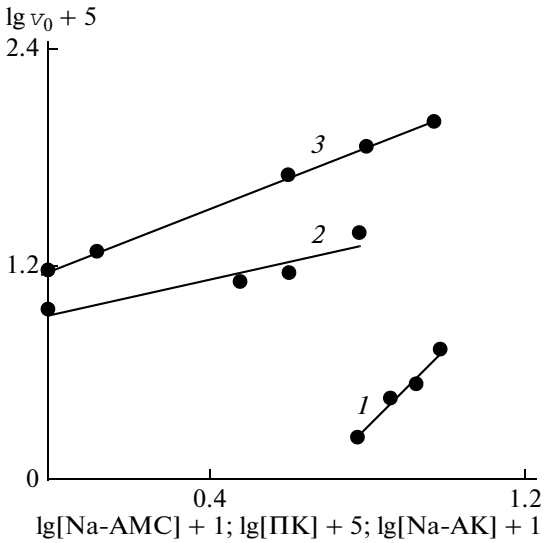


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации Na-АМС с Na-АК в смеси вода–изопропанол (50 : 50) от концентрации Na-АМС (*1*), персульфата калия (*2*) и Na-АК (*3*) в логарифмических координатах. [Na-АК] = 0.30 моль/л (*1*, *2*), [Na-АМС] = 1.07 моль/л (*2*, *3*), [персульфат калия] = 5×10^{-4} моль/л (*1*, *3*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куренков А.В., Куренков В.Ф., Лобанов Ф.И.* // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 11. С. 1894.
2. *Куренков В.Ф., Куренков А.В., Каюрова Т.В.* // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 11. С. 2.
3. *Boffardi B.P.* Pat. 4693829 USA. 1987.
4. *Cha C.Y., Varsanik R.G.* Pat. 4680135 USA. 1987.
5. *Шинабек А., Альбрехт Г., Керн А., Шубек М., Мелзер М.* Пат. 2004024154. США. 2004.
6. *Наумова С.Ф., Скрипниченко Л.Н., Конышева Т В., Новицкая Л.В., Сосинович Е.Д.* // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 2. С. 78.
7. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
8. *Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A.* // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. P. 849.
9. *Куренков В.Ф., Куренков А.В., Лобанов Ф.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1554.
10. *Куренков В.Ф., Куренков А.В., Лобанов Ф.И.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 7. С. 1.
11. *Куренков А.В., Султанова Д.Ф., Куренков В.Ф., Лобанов Ф.И.* // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 4. С. 36.
12. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969.
13. *Kolthoff T.M., Miller I.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 7. P. 3055.
14. *Холоднова К.И., Павлюченко В.Н., Алексеева З.М., Андреева А.И.* Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: Охтинское научно-производственное объединение “Пластполимер”, 1984.
15. *Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
16. *Kelen T., Tudos F., Turcsanyi B., Kennedy I.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 12. P. 3047.
17. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 487–493

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:547.553.1

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW THERMALLY STABLE POLY(AMIDE-IMIDE)S BASED ON BICYCLO[2,2,2]OCT-7-ENE-2,3,5,6-TETRACARBOXYLIC DIIMIDE AND AROMATIC DIAMINES[1]

© 2011 г. Khalil Faghihi, Mohsen Hajibeygi

Organic Polymer Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Arak University, Arak 38156, Iran

e-mail: k-faghihi@araku.ac.ir

Received July 19, 2010
Revised Manuscript Received September 15, 2010

Abstract—N,N'-*bis*-(4-carboxyphenyl)bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide was prepared by reaction of bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetra carboxylic dianhydride with *p*-aminobenzoic acid in a mixture of acetic acid and pyridine (3 : 2). Polycondensation of N,N'-*bis*-(4-carboxyphenyl)bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide with six different aromatic diamines produced a series of new poly(amide-imide)s (PAIs) in high yields with inherent viscosities between 0.49–0.95 dl/g. All PAIs were characterized by means of elemental analysis, viscosity measurement, solubility test, FTIR spectroscopy and ^{1}H-NMR spectroscopy. Dynamic TGA of PAIs shows 10% weight loss temperatures from 410 to 435°C under nitrogen.

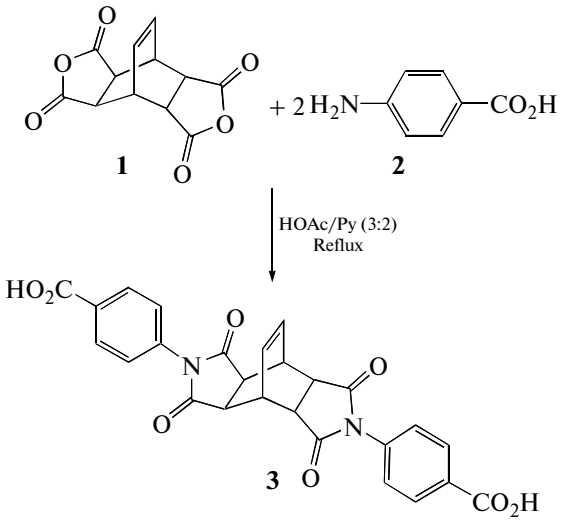
INTRODUCTION

Polyimide are one of the most important class of thermally stable polymers [1, 2], which are well known for their high-performance properties but have one major disadvantage of typically being insoluble and unprocessable after conversion from the poly(amic acid) to the polyimide form. Replacement of polyimides by poly(amide-imide)s (PAIs) may be useful in modifying the intractable nature of polyimides [3, 4]. PAIs contain both amide and cyclic imide units along the polymer chain and hence constitute a polymer class with average properties between polyamides and polyimides. These class polymers seem to provide a favorable balance between processability and performance. On the other hand, polyimides derived from an alicyclic dianhydride, i.e., bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide, also offer solubility in organic solvents [5–11]. Alicyclic poly(amide-imide)s from bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride had been studied by Sumio and the coworkers [12]. These polyimides were soluble in organic solvents such as N-MP and DMF. Chun [13] reported the organosoluble optically transparent polyimides based on bicyclo segment. The results showed that the polyimides had thermal decomposition temperatures of 450°C in inert atmosphere.

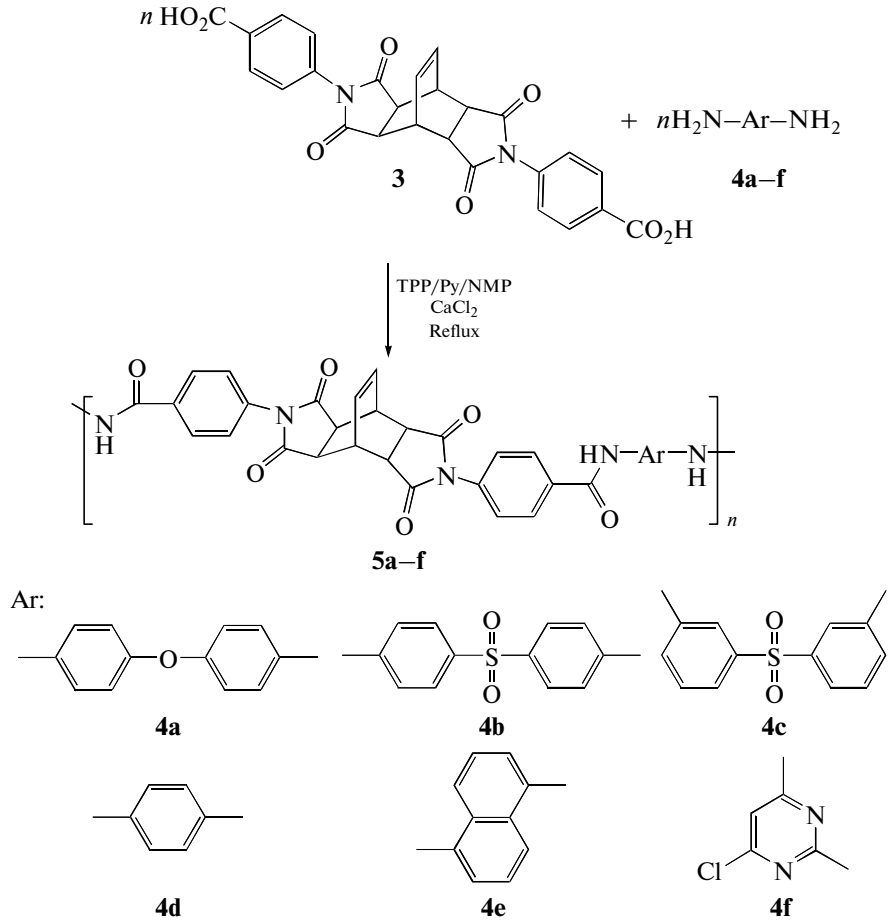
PAIs usually have been synthesized through the three main routes. The first route goes through the amide-imide-forming reaction, by which trimellitic anhydride (TMA) react either with diisocyanate to produce poly(amide-imide) [14] or with thionyl chloride to synthesized TMA-chloride before the latter and diamine can produce poly(amide-imide) [15]. The second route goes through the imide-forming reaction, with amide-containing monomer diamine is polycondensed with dianhydride to provide the poly(amide-aminoacid), which is then dehydrated to obtain poly(amide-imide) [16–17]. The last route goes through the amide-forming reaction from imide-containing monomers such as dicarboxylic acids or diamines. Imide-containing dicarboxylic acids usually come from the thermal imidization products reaction of diamines and excess of TMA [18–26], from the condensation of dicarboxylic anhydride and amino acids [27, 28], or from the dehydration of aromatic amino acids and TMA [29–31]. Then, these resultant imide-containing dicarboxylic acids react with aromatic diamines to synthesize aromatic poly(amide-imide)s by polycondensation.

In this article, we describe synthesis and characterization a series of new polyamides **5a**–**f** containing rigid segments bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide in the main chain from the direct polycondensation of N,N'-*bis*-(4-carboxyphenyl)bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide **3** with six aromatic diamines such as 4,4′-diaminodiphenylether (**4a**), 4,4'-diaminodiphenylsulfone (**4b**), 3,3'-diaminodiphenylsulfone (**4c**), 1,4-diaminobenzene (**4d**), 1,5-diaminonaphthalene (**4e**), 2,6-diamino-6-chloropyrimidine (**4f**), in a medium consisting of N-methyl-2-pyrrolidone (N-MP), triphenyl phosphite (TPP), calcium chloride ($CaCl_2$) and pyridine (Py).

[1]Статья печатается в представленном авторами виде.



Scheme 1. Synthesis route of diacid **3**.



Scheme 2. Synthesis of poly(amide-imide)s **5a**–**f**.

EXPERIMENTAL

Materials

Bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride **1** (from Aldrich), diamins **4a**–**4f** and *p*-aminobenzoic acid **2** (from Merck) were used without previous purification. Solvents were used as received. Commercially available calcium chloride (from Merck) was dried under vacuum at 150°C for 6 h.

Techniques

^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra were recorded on a Bruker 300 MHz instrument (Germany). Fourier

transform infrared (FTIR) spectra were recorded on Galaxy series FTIR 5000 spectrophotometer (England). Spectra of solid were performed by using KBr pellets. Band intensities were assigned as weak (w), medium (m), shoulder (sh), strong (s) and broad (br). Inherent viscosities were measured by a standard procedure by using a Technico Regd Trad Mark Viscometer. Thermal Gravimetric Analysis (TGA and DTG) data for polymers were taken on a Mettler TA4000 System under N_2 atmosphere at rate of 10 grad/min and differential scanning calorimeter (DSC) was conducted with a DSC Metller 110 (Switzerland) at a heating and heating rate of 10 grad/min in a nitrogen atmosphere. Elemental analyses were performed were performed by Vario EL equipment by Arak University.

Monomer Synthesis

Into a 250-ml, round-bottom flask, 1 g (4.03 mmol) of bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetra carboxylic dianhydride **1**, 1.1 g (8.06 mmol) of *p*-aminobenzoic acid **2**, 80 ml of a mixture of acetic acid and pyridine (3 : 2) and a stirring bar were placed. The mixture was stirred at room temperature overnight and then was refluxed for 4 h. After this time the solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dissolved in 100 ml of cold water; then, 5 ml of concentrated HCl was added. The solution was stirred until a white precipitate was formed, and then the precipitate was filtered off and purified by recrystallization from DMF–H_2O solution and dried in vacuum to give 1.76 g (90.2%) of compound **3**: $T_m > 380$°C, FT-IR(KBr), cm^{-1}: 2500–3400 (m, br), 1782 (w, sh), 1722 (s, br), 1606 (s), 1514 (m), 1427 (s), 1371 (s, br), 1284 (s, sh), 1176 (s, sh), 929 (m), 858 (m), 798 (m), 765 (m), 717 (m), 690 (w), 590 (w), 555 (w, sh), 503 (w). ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6, TMS): δ_H: 13.17 (br, 2H), 8.05 (d, 4H, J = 8.4 Hz), 7.33 (d, 4H, J = = 8.4 Hz), 6.34 (t, 2H), 3.58 (s, 2H), 3.46 (s, 4H) ppm. ^{13}C-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ_C: 176.87, 167.08, 136.24, 131.59, 131.072, 130.43, 127.22, 43.01, 34.49 ppm. Calc. for $C_{26}H_{18}N_2O_8$, %: C, 64.19; H, 3.70; N, 5.76; found, %: C, 64.02; H, 3.58; N, 5.68.

Polymer Synthesis

As a typical example, PAI **5a** was prepared as follows. Into a 50 ml round-bottom flask, 0.158 g (0.326 mmol) diimide-diacid **3**, 0.065 g (0.326 mmol) of 4,4'-diamino diphenyl ether **4a**, 0.5 g of calcium chloride, 1 ml of N-MP, 0.8 ml of triphenyl phophite and 0.3 ml of pyridine and a stirring bar were placed. The mixture was stirred at room temperature for 2 h and then was heated with stirring at 120–130°C for 8 h. At the end of the reaction, for quench growth polymer solution was slowly trickled in to stirred methanol, giving rise to a stringy precipitate, which was washed thoroughly with hot methanol, collectedly filtration and dried at 80°C for 12 h under vacuum to leave 0.20 g (94%) of solid polymer **5a**.

RESULTS AND DISCUSSION

Monomer Synthesis

N,N'-*Bis*-(4-carboxyphenyl)bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide **3** was prepared in one-step as shown in Scheme 1. The chemical structure and purities of diimide-diacid **3** were also analyzed by elemental analysis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and FTIR spectroscopy.

The measured results in elemental analyses closely corresponded to the calculated ones, demonstrating that the expected compound was obtained. Figure 1a displays FTIR spectrum of diimide-diacid **3**. Peaks appearing at 2500–3400 cm^{-1} (acid O–H stretching), 1782 (imide, asymmetric C=O stretching), 1722 cm^{-1} a broad peak (acid C=O and symmetric imide stretching), 1606 cm^{-1} (C=C), 1371 and 798 cm^{-1} (imide characteristic ring vibration) confirmed the presence of imide ring and carboxylic groups in this compound. The ^{1}H-NMR spectrum of diimide-diacid **3** showed in Fig. 1b. The protons H(a) relevant to O–H carboxylic groups and protons H(b) and H(c) relevant to aromatic protons. H(d) protons relevant to bicyclic olefin in compound **3**. The ^{13}C-NMR spectrum of diimide-diacid **3** showed 9 signals, including C(a) and C(b) in carbonyl imide ring and carboxylic acid and 4 signals of carbon atoms at 127–131 ppm relevant to aromatic rings (Fig. 1c). This peaks in ^{13}C-NMR spectrum along with elemental analyses data confirmed the proposal structure of compound **3**.

Polymer Synthesis

The direct polycondensation of a dicarboxylic acid and diamine is one of the well-known methods for PAI synthesis. In this article, we synthesized PAIs **5a**–**f** by direct polycondensation reactions of an equimolar mixture of monomer **3** with six different derivative of aromatic diamines **4a**–**f** in a medium consisting of N-methyl-2-pyrrolidone (N-MP), triphenyl phosphite (TPP), calcium chloride ($CaCl_2$) and pyridine (Py), as shown in Scheme 2.

The yield and some physical properties of these new PAIs **5a**–**f** are given in Table 1. The entire polycondensation reaction readily proceeds in a homogeneous solution, tough and stringy precipitates formed when the viscous PAIs solution was obtained in good yields. Also the resulting polymers have a range of color between white and pale yellow.

Polymer Characterization

The structure of polymers was confirmed as PAIs by means of FTIR spectroscopy and elemental analy-

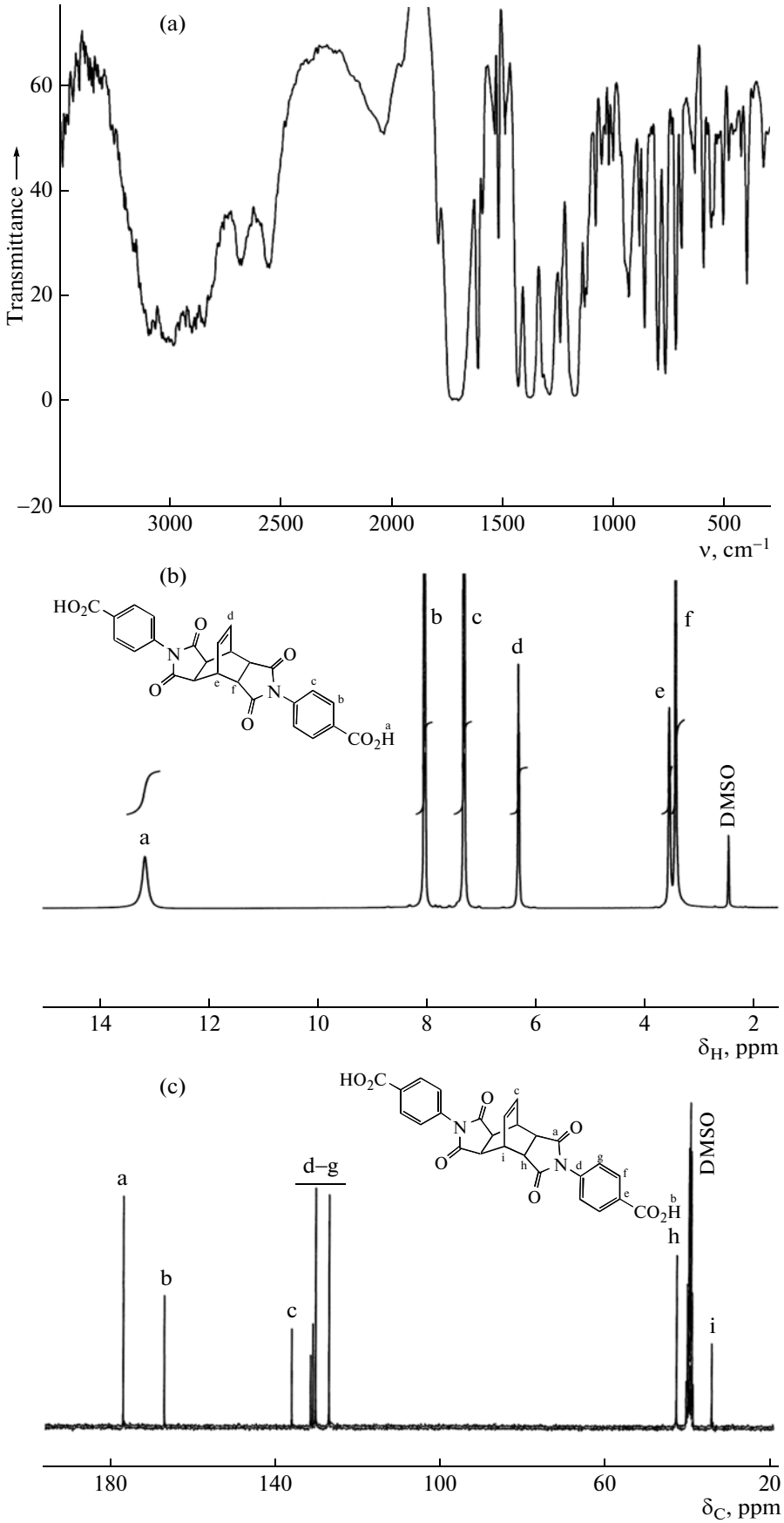


Fig. 1. FTIR (a), ^{1}H-NMR (b) and ^{13}C-NMR (c) spectra of diimide-diacid **3**.

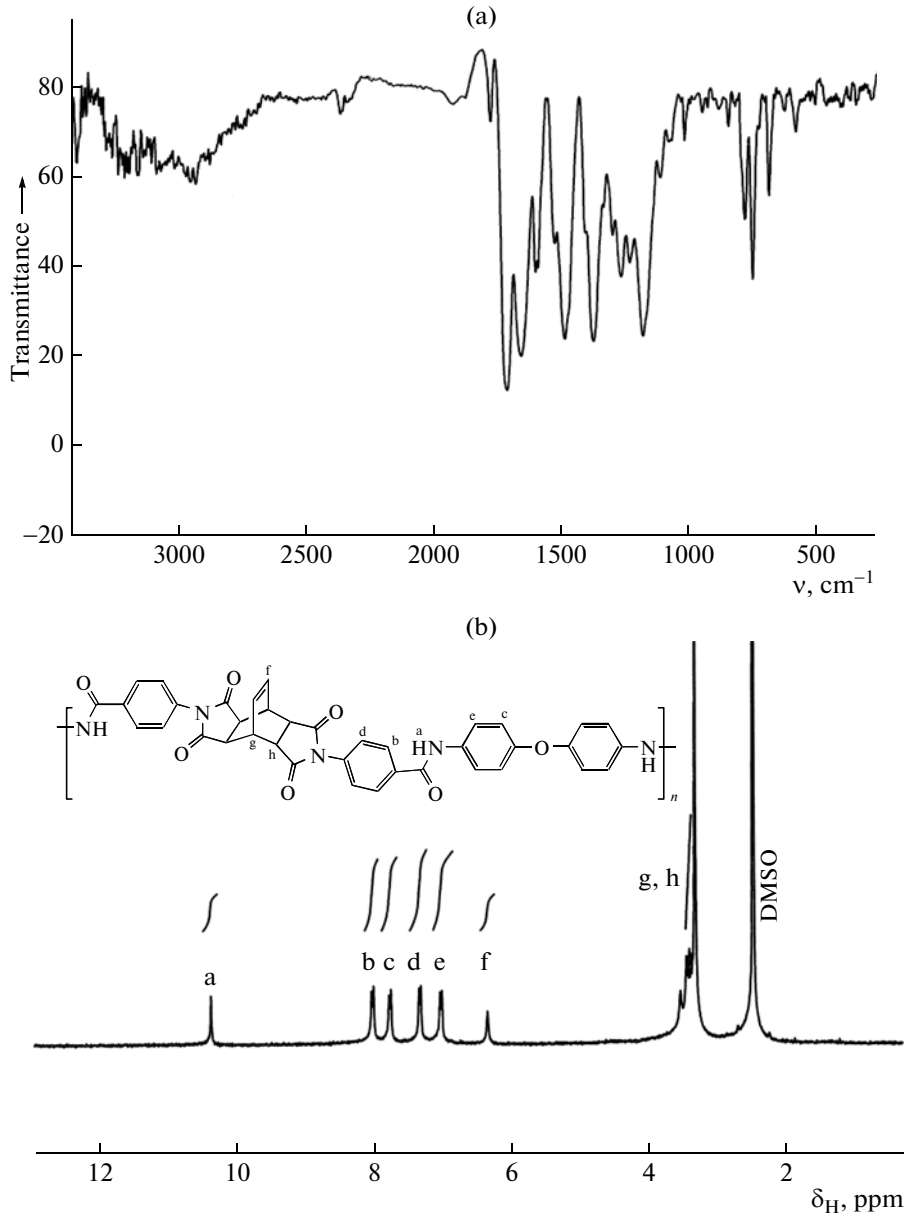


Fig. 2. FTIR spectrum of PAI **5e** (a) and ^{1}H-NMR spectrum of PAI **5a** (b).

ses the representative FTIR spectrum of PAI **5e** was shown in Fig. 2a. The polymer exhibited characteristic absorption bands at 1712–1780 cm^{-1} for the imide ring (asymmetric and symmetric C=O stretching vibration), 1377cm^{-1} (C–N stretching vibration), 1182 and 756 cm^{-1} (imide ring deformation). The absorption bands of amide groups appeared at 3161 cm^{-1} (N–H stretching) and 1656 cm^{-1} (C=O stretching). FTIR spectroscopy data for all PAIs **5a**–**f** are analogical.

The ^{1}H-NMR spectrum of polymer **5a** showed peaks that confirm its chemical structure (Fig. 2b). The aromatic protons appeared in the region of 7.02–8.04 ppm. The peaks in the region of 10.38 ppm are assigned for NH of the amide groups in the polymer backbone. Also the elemental analyses of the resulting PAIs **5a**–**f** were in good agreement with the calculated values for the proposed structure.

The solubility of PAIs **5a**–**f** was investigated as 0.01 g of polymeric sample in 2 ml of solvent. Due to present bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide moiety and amide groups in the polymer backbone, these poly(amide-imide)s have good solubility in organic solvents. All of the polymers are soluble in organic solvents such as DMF, DMSO, N-MP and DMAc in room temperature and are insoluble in sol-

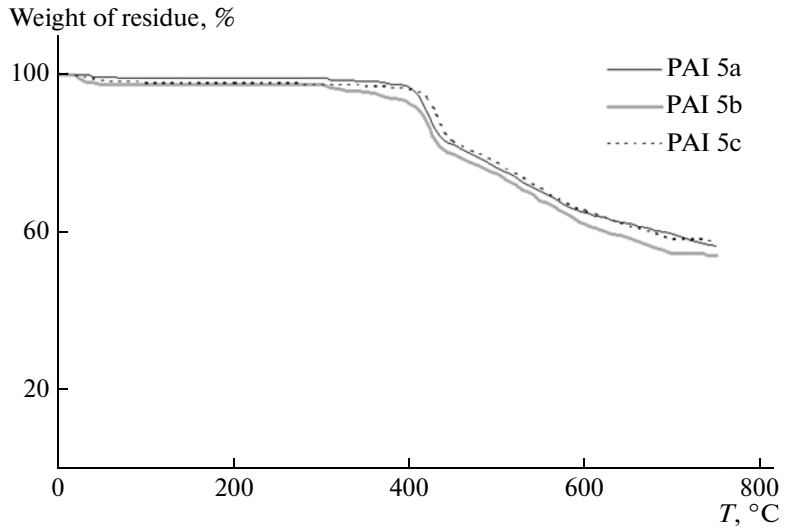


Fig. 3. TGA curves of PAIs **5a**, **5b** and **5c**.

vents such as chloroform, acetone, methanol and ethanol even in high temperature.

The thermal properties of PAIs **5a**, **5b** and **5c** were investigated by TGA and DTG in a nitrogen atmosphere at a heating a rate of 10 grad/min (Fig. 3). All of these polymers showed similar decomposition behavior. Initial decomposition temperature, 5 and 10% weight loss temperature (T_5, T_{10}), and char yields at 600°C for these PAIs **5a**, **5b** and **5c** were summarized in Table 2. These polymers exhibited good resistance to thermal decomposition up to 345–415°C in nitrogen and began to decompose gradually above that temperature. The temperatures of 5% weight loss for all the polymers ranged from 350 to 420°C, and the residual weight at 600°C ranged from 61.6 to 65.5% in nitrogen. Also the DSC analyses for PAIs **5a**, **5b** and **5c** showed T_g around 188–205°C.

Table 1. Yield and inherent viscosity of PAIs **5a–f**

Aromatic diamine	Polymer	Yield, %	η_{inh}, dl/g[a]	Color
4a	**5a**	94	0.95	White
4b	**5b**	89	0.55	White
4c	**5c**	92	0.56	White
4d	**5d**	94	0.72	Pale yellow
4e	**5e**	95	0.67	White
4f	**5f**	80	0.49	Pale yellow

[a] Measured at a concentration of 0.5 g/dl in DMF at 25°C.

Table 2. Thermal properties of PAIs **5a**, **5b** and **5c**

Polymer	T_g^a	T_5, °C[b]	T_{10}, °C[b]	Char yield[c]
5a	195	410–415	420–425	65.0
5b	188	345–350	410–415	61.6
5c	205	415–420	425–430	65.5

[a] Glass transition temperature was recorded at a heating rate of 10 grad/min in a nitrogen atmosphere.

[b] Temperature at which 5 or 10% weight loss was recorded TGA at a heating rate of 10 grad/min in N_2.

[c] Weight percentage of material left after TGA analysis maximum temperature 600°C in N_2.

A new series of PAIs **5a–f** containing bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic diimide was synthesized by direct polycondensation reaction of an equimolar mixture of monomer **3** with six different aromatic diamines **4a–f**. Due to the presence of bicyclotetracarboxylic diimide and amide groups into the backbone, these polymers showed excellent thermal stability. On the other hand, these poly(amide-imide)s have good solubility in organic solvents [5]. Also these polymers have good inherent viscosity of 0.49–0.95 dl/g. These properties could make these PAIs attractive for practical applications such as processable high-performance engineering plastics.

REFERENCES

1. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimide* (Chapman & Hall, New York, 1990).
2. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, *Polyimides: Fundamentals and Applications* (Marcel Dekker, New York, 1996).
3. S. H. Hsiao, C. P. Yang, C. W. Chen, and G. S. Liou, Eur. Polym. J. **41**, 511 (2005).
4. C. P. Yang, R. S. Chen, and C. S. Wei, Eur. Polym. J. **38**, 1721 (2002).
5. B. W. Chun, Polymer. **35**, 4203 (1994).

6. D. J. Liaw, F. C. Chang, J. H. Liu, K. L. Wang, Kh. Faghihi, S. H. Huang, K. R. Lee, and J. Y. Lai, Polym. Degrad. Stab. **92**, 323 (2007).
7. S. Mallakpour and E. Kowsari, Polym. Bull. **57**, 169 (2006).
8. D. J. Liaw, C. C. Huang, and W. H. Chen, Polymer. **47**, 2337 (2006).
9. C. P. Yang, R. S. Chen, and C. S. Wei, Eur. Polym. J. **38**, 1721 (2002).
10. D. J. Liaw, F. C. Chang, J. H. Liu, K. L. Wang, Kh. Faghihi, K. R. Lee, and J. Y. Lai, J. Appl. Polym. Sci. **104**, 3096 (2007).
11. Y. Oishi, M. Ishida, M. A. Kakimoto, Y. Imai, and T. Kurosaki, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **30**, 1027 (1992).
12. I. Sumio, Y. Masao, and T. Shinji, Macromolecules **26**, 3490 (1993).
13. B. W. Chun, Polymer **35**, 4203 (1994).
14. M. A. Kakimoto, R. Akiyama, Y. S. Negi, and Y. Imai, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **26**, 99 (1988).
15. Y. Imai, N. N. Maldar, and M. A. Kakimoto, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **23**, 2077 (1985).
16. J. F. Dezern, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **26**, 2157 (1988).
17. G. M. Bower and L. W. Frost, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **1**, 3135 (1963).
18. C. P. Yang, R. S. Chen, and C. C. Chang, Colloid. Polym. Sci. **278**, 1043 (2000).
19. C. P. Yang, R. S. Chen, and J. A. Chen, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **38**, 1 (2000).
20. C. P. Yang and C. S. Wei, Polymer. **42**, 1837 (2001).
21. M. Ghosh, Angew. Makromol. Chem. **172**, 165 (1989).
22. D. L. Campa and D. J. Abajo, Eur. Polym. J. **19**, 667 (1983).
23. Kh. Faghihi and Kh. Zamani, J. Appl. Polym. Sci. **101**, 4263 (2006).
24. Kh. Faghihi and M. Hajibeygi, J. Appl. Polym. Sci. **92**, 3447 (2004).
25. Kh. Faghihi, M. Shabanian, and M. Hajibeygi, Macromol. Res. **17**, 912 (2009).
26. Kh. Faghihi and M. Hagibeygi, Macromol. Res. **13**, 14 (2005).
27. Kh. Faghihi, M. Hajibeygi, and M. Shabanian, Macromol. Res. **17**, 739 (2009).
28. Kh. Faghihi, M. Hajibeygi, and M. Shabanian, J. Chin. Chem. Soc. **56**, 609 (2009).
29. S. Maiti and A. Ray, J. Appl. Polym. Sci. **28**, 225 (1983).
30. S. Maiti and A. Ray, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **21**, 999 (1983).
31. S. H. Hsiao and C. P. Yang, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **28**, 1149 (1990).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 494–501

СИНТЕЗ

УДК 541.64:547.781

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ИОНЕНОВ[1]

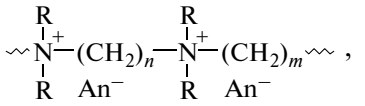
© 2011 г. В. Н. Кижняев, Э. А. Крахоткина, Т. Л. Петрова, М. В. Казанцева, Ф. А. Покатилов, О. Н. Верхозина

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

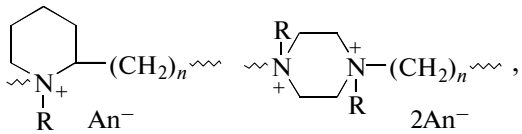
Поступила в редакцию 17.02.2010 г.
Принята в печать 15.09.2010 г.

Реакцией дигалогеналканов с *бис*-азолами различного строения синтезированы высокомолекулярные соединения (ионены), содержащие заряженные имидазольные и 1,2,4-триазольные циклы в основной цепи. Продемонстрирована возможность участия азолсодержащих ионенов в интерполимерных реакциях с отрицательно заряженными полиэлектролитами (полиакриловой кислотой и гепарином) с образованием растворимых и нерастворимых полиэлектролитных комплексов различного состава. Полученные результаты свидетельствуют о потенциально высокой антигепариновой активности азолсодержащих ионенов.

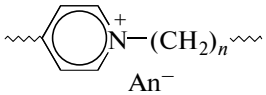
Ионены, представляющие собой гетероцепные полимеры с положительно заряженными четвертичными атомами азота в основной цепи, известны своей физиологической активностью уже давно [1]. Некоторые представители данного класса полимеров используются в медицине. Например, 3,6-ионен ("Полибрен") применяется в хирургии в качестве антигепаринового препарата для коррекции свертываемости крови. Структура ионенов весьма разнообразна. Четвертичные атомы азота могут быть включены в алифатическую цепь полимера



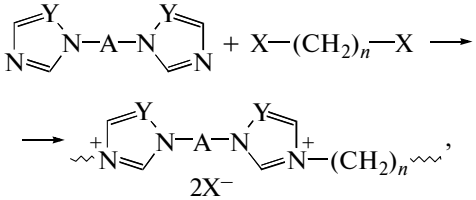
в циклические фрагменты (пиперидиновые или пиперазиновые циклы)



а также в ароматические (пиридиновые) циклы [2]



Мостиковые фрагменты, разделяющие катионные центры в полимерной цепи, могут иметь и более сложную структуру. В зависимости от строения существует несколько способов получения ионенов. Один из наиболее распространенных подходов к синтезу ионенов заключается в одновременном формировании полимерной цепи и катионных центров посредством реакции кватернизации дигалогеналканами бифункциональных соединений, содержащих терминальные третичные атомы азота [3, 4]. Бифункциональными азотсодержащими мономерами могут служить и *бис*-азолы с двумя и тремя атомами азота в цикле. Известно, что имидазолы и триазолы благодаря наличию в цикле атомов азота "пиридинового" типа под действием галогеналканов легко образуют четвертичные соли [5]. Поэтому можно было ожидать, что реакция между *бис*-азолами и дигалогеналканами будет приводить к образованию высокомолекулярных соединений ионенного типа:



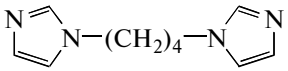
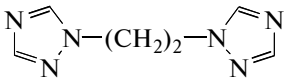
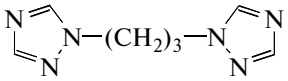
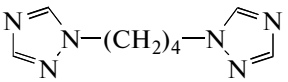
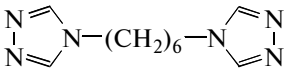
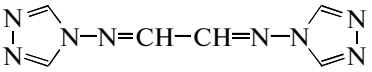
где Y = CH или N; X = Br или I.

Азолсодержащие ионены могут представлять интерес в качестве физиологически активных соединений, в частности, как антагонисты гепарина. Известно, что поликатионы на основе поливинилазолов обладают высокой антигепариновой активностью, проявляя при этом гораздо меньшую токсичность и меньший набор побочных физиологических эффектов по сравнению с применяемыми в медицинской практике антигепариновыми препаратами – "Полибреном" и протаминсульфатами [6].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (Госконтракт П1474).

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

Таблица 1. Характеристики *бис*-азолов

Бис-азол	Выход, %	$T_{пл}$, °C	δ, м. д. (ЯМР ^{13}C)
1,4-*Бис*-(имидазол-1-ил)бутан 	70	58	136.7; 127.6; 118.9 ($C_{цикл}$) 45.8; 27.5 (CH_2)
1,2-*Бис*-(1,2,4-триазол-1-ил)этан 	65	157	152.0; 144.8 ($C_{цикл}$) 48.45 (CH_2)
1,3-*Бис*-(1,2,4-триазол-1-ил)пропан 	82	91	151.3; 143.9 ($C_{цикл}$) 48.3; 29.1 (CH_2)
1,4-*Бис*-(1,2,4-триазол-1-ил)бутан 	67	73	151.9; 144.1 ($C_{цикл}$) 47.9; 28.8 (CH_2)
1,6-*Бис*-(1,2,4-триазол-4-ил)гексан 	55	110	162.6 ($C_{цикл}$) 39.3; 29.4; 25.6 (CH_2)
N,N-*Бис*-(1,2,4-триазол-4-ил)имин глиоксаля 	90	151	153.95 ($C_{цикл}$) 139.6 (–CH=)

В настоящей работе приведены результаты изучения процессов синтеза имидазол-, триазолсодержащих ионенов реакцией поликватернизации соответствующих *бис*-азолов с дигалогеналканами и исследования некоторых свойств получаемых поликатионов, включая реакции интерполимерного взаимодействия с полиакриловой кислотой (**ПАК**) и гепарином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза *бис*-азолов в зависимости от их строения были использованы различные синтетические подходы: алкилирование дигалогеналканами соответствующих гетероциклов, формирование гетероциклических фрагментов из линейных синтонов и "связывание" двух гетероциклов посредством реакций с участием находящихся в них заместителей.

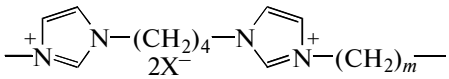
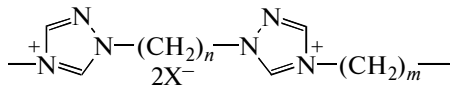
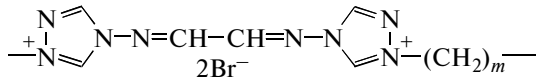
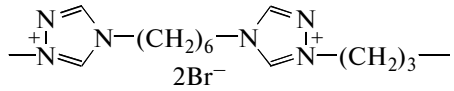
Синтез 1,4-*бис*-(имидазол-1-ил)бутана проводили действием 1,4-дибромбутана на натриевую соль имидазола в среде ДМФА в присутствии NaI при 80°C. Аналогичным способом получали 1,4-*бис*-(1,2,4-триазол-1-ил)бутан, 1,3-*бис*-(1,2,4-триазол-1-ил)пропан и 1,2-*бис*-(1,2,4-триазол-1-ил)этан с использованием в двух последних случаях в качестве алкилирующих агентов 1,2-дибромэтана и 1,3-дибромпропана соответственно. Во всех синтезах образовывался только один изомер *бис*-триазола, в котором триазольные циклы связаны мостиковыми фрагментами через атомы N_1 гетероциклов.

1,6-*Бис*-(1,2,4-триазол-4-ил)гексан синтезировали нагреванием при 190°C в течение 4 ч смеси гексаметилендиамина-1,6 с N,N-диформилгидразином. Формирование двух гетероциклов приводит к образованию *бис*-триазола, в котором триазольные фрагменты связаны гексаметиленовым мостиком через атомы N_4 гетероциклов.

N,N-*Бис*-(1,2,4-триазол-4-ил)имин глиоксаля получали реакцией глиоксаля с 4-амино-1,2,4-триазолом в среде спирта в присутствии KOH при 50–60°C. Как и в предыдущем случае, триазольные циклы в молекуле *бис*-триазола связаны мостиковым фрагментом через атомы N_4 гетероциклов. Результаты синтезов и характеристики продуктов представлены в табл. 1.

Синтез ионенов осуществляли реакцией между соответствующими *бис*-азолами и дигалогеналканами ампульным методом в среде этанола или ДМФА при 60–80°C в течение 5–7 суток. Продукты поликватернизации высаживали и промывали ацетоном, осадок отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянной массы. Структуру полученных азолсодержащих ионенов подтверждали данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C. Для идентификации сигналов в спектрах ЯМР синтезировали и анализировали модельные низкомолекулярные

Таблица 2. Строение и свойства азолсодержащих ионенов

Ионен	Структура	*n*	*m*	X	Выход, %	[η]*, дл/г
I		–	4	I	57	0.06
II		–	4	Br	78	0.07
III		–	3	I	82	0.19
IV		–	3	Br	85	0.12
V		2	4	I	61	0.03
VI		2	4	Br	73	0.01
VII		2	2	Br	76	0.02
VIII		3	3	I	80	0.01
IX		3	3	Br	84	0.04
X		4	4	I	57	0.02
XI		4	4	Br	69	0.04
XII		–	2	–	49	0.02
XIII		–	4	–	42	0.01
XIV		–	–	–	55	0.01

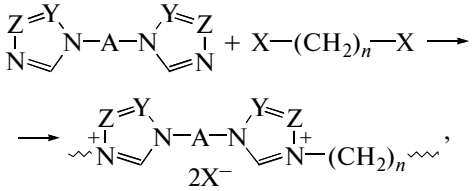
* Измерена в 0.4 М водном растворе KBr при 25°C.

четвертичные соли всех исследуемых *бис*-азолов. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C снимали на спектрометре "Varian VXR-500", элементный анализ выполняли на CHN-анализаторе FLASH BA 1112 Series, измерение электропроводности водных растворов ионенов проводили с использованием кондуктометра ОК-302 "Radelkis". Вязкость растворов полимеров в 0.4 М водном растворе KBr определяли на вискозиметре Уббелоде при 25°C.

Для исследования интерполимерного взаимодействия синтезированных ионенов с синтетическими и природными полимерными анионами использовали коммерческий препарат гепарина фирмы "Спофа" (Чехия) (содержание кислотных групп 30%, кислотное число 81.3 мг/г) и нефракционированный образец ПАК с $M = 1.7 \times 10^5$ (определяли вискозиметрическим методом в диоксане при 30°C и рассчитывали по формуле $[\eta] = 8.5 \times 10^{-4} M^{0.5}$ [7]). Реакции образования интерполимерных комплексов изучали методами потенциометрического и турбидиметрического титрования; pH растворов контролировали на иономере ЭВ-74, мутность растворов оценивали с использованием фотоколориметра КФК-2. Расчет степеней превращения θ в реакциях между полиэлектролитами осуществляли в соответствии с работой [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

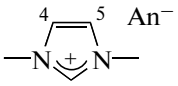
Склонность азотистых гетероциклических соединений к образованию четвертичных аммонийных солей обусловлена нуклеофильностью циклических атомов азота. Можно ожидать, что активность в реакции с галогеналканами 1- и 4-замещенных 1,2,4-триазола должна быть приблизительно одинакова, поскольку коррелирующий в некоторой степени с нуклеофильностью параметр основности pK_{BH} + 1-этил- и 4-этил-1,2,4-триазолов (как моделей *бис*-триазолов) равен 3.2 и 3.4 соответственно [9]. Еще более выраженной способностью образовывать четверичные соли должен обладать *бис*-имидазол (значение pK_{BH}+ 1-этилимидазола равно 7.3). Тем не менее в выбранных условиях взаимодействия с дигалогеналканами все исследованные *бис*-азолы образуют высокомолекулярные соединения ионенного типа:



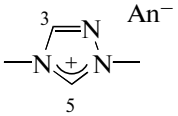
где Y или Z = CH или N; X = Br или I; $n = 2$–4.

Синтезированные ионены представляют собой неокрашенные или слабо окрашенные порошкообразные соединения со структурой и характеристиками, представленными табл. 2. Для

идентификации строения ионенов были синтезированы и проанализированы методом ЯМР модельные четвертичные соли *бис*-азолов с иодистым этилом. В спектрах ЯМР ^{13}C низкомолекулярных солей и соответствующих им по структуре ионенов проявляются идентичные изменения характеристик сигналов атомов углерода, что подтверждает существование катионных центров в полимерной цепочке. Так, в спектрах ионенов I–IV в области $\delta = 49.7–50.8$ м. д. наблюдается сигнал метиленовой группы при четвертичном атоме азота. Кватернизованный имидазольный цикл характеризуется не тремя, а двумя сигналами (вследствие эквивалентности атомов C_4 и C_5 заряженного гетероцикла) при 123.2–124.9 и 136.0–137.5 м. д.:



В спектрах ионенов V–XI присутствует сигнал метиленовой группы при четвертичном атоме азота ($\delta = 49.6–50.9$ м. д.) и проявляется существенное смещение в сильное поле сигнала C_5 триазольного цикла (151.3–152.0 → 145.7–146.0 м. д.), сигнал циклического атома C_3 остается практически без изменения ($\delta = 143.8–144.7$ м. д.).

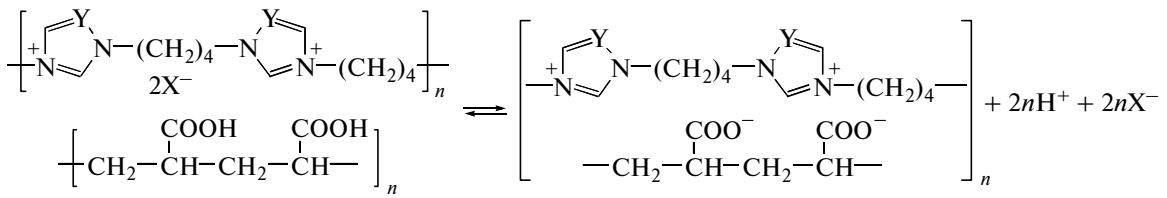


Схожие между собой изменения в спектрах триазольных фрагментов наблюдаются при включении гетероциклов в структуру ионенов XII–XIV. Как и в предыдущих случаях, в спектрах появляется сигнал в области $\delta = 49.2–50.0$ м. д., обусловленный присутствием фрагмента $CH_2–N^+$. Спектр ЯМР ^{13}C кватернизованного триазольного цикла, включенного в структуру ионена, характеризуется не одним, а двумя сигналами (вследствие потери эквивалентности атомов C_3 и C_5 в заряженном гетероцикле) с $\delta = 146.2$ и 153.8 м.д. (ионены XII и XIII), 145.9 и 148.0 м. д. (ионен XIV).

Об образовании ионогенных высокомолекулярных соединений свидетельствует хорошая растворимость в воде всех продуктов поликватернизации, а также данные вискозиметрии и кондуктометрии. Водные растворы ионенов обладают удельной электропроводностью в интервале $(1.0–3.5) \times 10^{-3}$ См/см; при этом растворы соединений с бромом в качестве противоиона имеют несколько большую электропроводность. В водной среде для азолсодержащих ионенов проявляется эффект полиэлектролитного набухания (возрастание приведенной вязкости растворов с разбавлением), который устраняется добавлением в раствор низкомолекулярных солей. Сопоставление характеристических вязкостей, измеренных в идентичных условиях, для азолсодержащих ионенов и описанных в литературе ионенов с известной ММ [10, 11] свидетельствует о том, что во всех случаях реакция поликватернизации с участием *бис*-азолов и дигалогеналканов приводит к образованию олигомерных продуктов. Ориентировочные значения ММ полученных поликатионов колеблются в пределах $(1–14) \times 10^3$. При этом, исходя из вискозиметрических измерений, ММ имидазолсодержащих ионенов выше, чем соединений на основе *бис*-триазолов. Данную закономерность можно было ожидать, учитывая большую склонность имидазольного цикла к образованию четвертичных солей.

Известно, что физиологическая активность поликатионов, в частности ионенов, во многом определяется их способностью формировать интерполимерные комплексы с полиэлектролитами, несущими отрицательные заряды (полианионами). В настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности интерполимерного взаимодействия синтезированных азолсодержащих ионенов с полианионами синтетического (**ПАК**) и природного (гепарин) происхождения. Для этих целей были выбраны образцы поликатионов (ионены I, II и XI) с одинаковой длиной полиметиленовых фрагментов между заряженными центрами, близкой ММ, различающиеся природой гетероцикла и противоиона (табл. 2).

Подобно алифатическим ионенам [8, 12–14], азолсодержащие ионены образуют полиэлектролитные комплексы с ПАК при смешении их водных растворов в соответствии с реакцией



(Y = CH или N; X = Br или I).

Как следствие, реакция между полиэлектролитами сопровождается понижением pH среды, и кривые потенциометрического титрования смесей ионенов с ПАК расположены ниже кривой

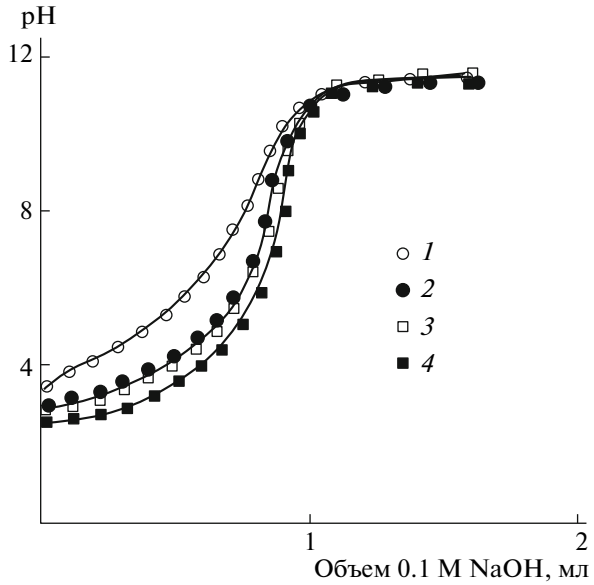


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования водных растворов ПАК (*1*) и смесей ПАК с ионенами I (*2*), II (*3*) и XI (*4*). Концентрация ПАК и ионенов 0.005 осново-моль/л.

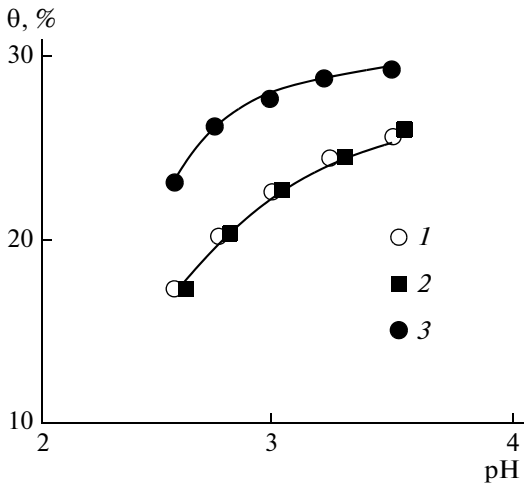


Рис. 2. Зависимость степени превращения θ от pH среды в реакциях ПАК с ионенами I (*1*), II (*2*) и XI (*3*).

потенциометрического титрования свободной полимерной кислоты (рис. 1). При этом положение потенциометрических кривых для ионенов I и II, различающихся природой противоиона, практически совпадает, в то время как для триазолсодержащего ионена XI несколько отличается. Рассчитанные из данных потенциометрического титрования значения степени превращения θ в реакции между изученными полиэлектролитами (рис. 2) указывают на высокую кооперативность реакции комплексообразования, а также на чуть бóльшую комплексообразующую способность триазолсодержащего ионена XI. Однако следует отметить, что в целом интерполимерные взаимодействия в изученных системах отличаются низкой степенью завершенности по сравнению с реакциями с участием алифатических ионенов [8]. Возможно, более жесткая цепная структура гетероциклических ионенов создает стерические препятствия для взаимодействия между катионными и кислотными центрами полиэлектролитов.

При смешении водных растворов ПАК и азолсодержащих ионенов с эквимольным соотношением компонентов наблюдается образование нерастворимого стехиометрического полиэлектролитного комплекса (**СПЭК**). Выход комплекса возрастает с повышением pH среды по мере увеличения степени ионизации ПАК и, как следствие, роста степени завершенности реакции между полиэлектролитами.

На рис. 3 приведены кривые турбидиметрического титрования раствора полимерной кислоты растворами ионенов I, II и XI при pH 9.5, при котором ПАК существует исключительно в форме натриевой соли (**ПАК-Na**). Во всех системах до соотношения полиэлектролитов в реакционной смеси z = [ионен] : [ПАК-Na] < 0.5 осадок нерастворимого комплекса не образовывался. Только при $z > 0.5$ появлялась мутность, максимальное значение оптической плотности которой (максимальный выход СПЭК) приходится на состав смеси полиэлектролитов $z = 1$. При избытке поликатиона ($z > 1.5$) в реакционной смеси наблю-

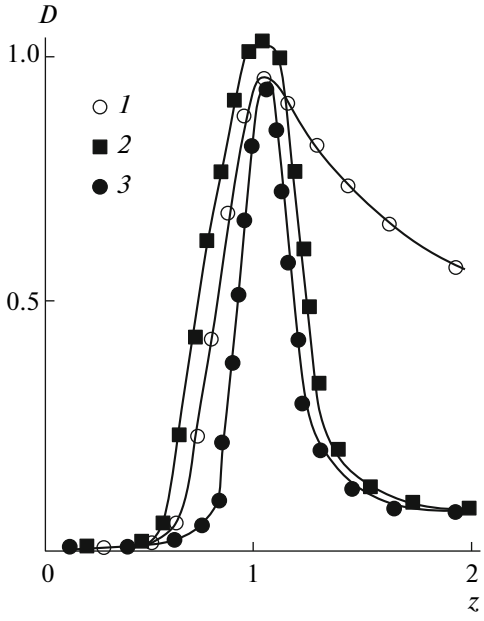


Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования раствора ПАК-Na растворами ионенов I (*1*), II (*2*) и XI (*3*) при pH 9.5. Концентрация растворов ПАК и ионенов 0.008 осново-моль/л. D – оптическая плотность, отнесенная к единице; z = [ионен] : [ПАК-Na].

дается практически полное растворение осадка СПЭК, но только в случае ионенов, имеющих в качестве противоина Br^-. При титровании поликислотой ионена I при избытке поликатиона происходит лишь частичное растворение осадка СПЭК. Таким образом, по аналогии с известными системами ПАК–алифатические ионены [12–14] можно предположить, что в области составов $z < 0.5$ при избытке лиофилизирующего полиэлектролита ПАК-Na в реакционных системах с участием азолсодержащих ионенов присутствуют водорастворимые нестехиометрические полиэлектролитные комплексы (**НПЭК**).

Доказательством существования НПЭК в смесях ПАК с азолсодержащими ионенами при избыточном содержании поликислоты ($z < 0.5$) служит поведение данных систем в присутствии низкомолекулярных электролитов. Общим свойством образующихся НПЭК является их низкая устойчивость при повышении ионной силы раствора. При введение уже в малых концентрациях низкомолекулярных солей в водные растворы НПЭК происходит диспропорционирование водорастворимого комплекса с образованием СПЭК и свободного избыточного полиэлектролита. Нерастворимый СПЭК выпадает в отдельную фазу. Подобное явление проявляется при турбидиметрическом титровании раствором NaCl раствора смеси ПАК-Na с ионенами I, II и XI при соотношении компонентов $z = 0.33$ (рис. 4). Добавление в систему небольших количеств NaCl вызывает резкий рост мутности, связанный с разрушением НПЭК и образованием осадка СПЭК. Анализ надосадочной жидкости методом потенциометрического титрования свидетельствует о том, что в состав нерастворимых комплексов ПАК-Na входит в количестве, соответствующем $z = 1$. На рис. 4 видно, что НПЭК на основе ионена I с I^- в качестве противоиона несколько более устойчив к действию с солей. Однако в целом стабильность НПЭК на основе азолсодержащих ионенов в присутствии низкомолекулярных солей ниже, чем аналогичных НПЭК на основе алифатических ионенов [12–14]. Этот факт в какой-то степени согласуется с найденными из результатов потенциометрического титрования необычайно низкими значениями степеней завершенности полиэлектролитных реакций между ПАК и азолсодержащими ионенами.

Другим примером интерполимерных реакций, имеющих прикладное значение, является способность ионенов к образованию полиэлектролитных комплексов с природным полисахаридом гепарином, выполняющим в живых организмах функцию антикоагулянта крови. Имея в своей структуре сульфо-, сульфамидные и карбоксильные группы, гепарин в виде натриевой соли представляет собой отрицательно заряженный полиэлектролит (полианион). Полиэлектролиты катионной природы (в том числе и ионены), связывая гепарин в полиэлектролитный комплекс и нейтрализуя его антикоагулянтное действие, осуществляют, таким образом, регуляцию свертываемости крови [15, 16].

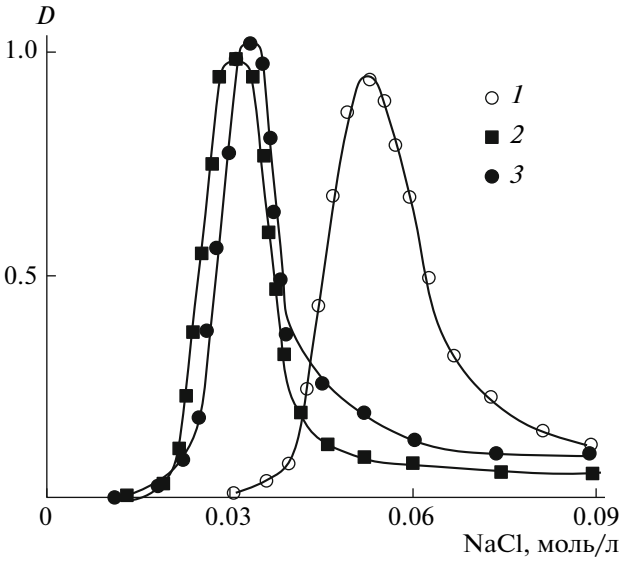
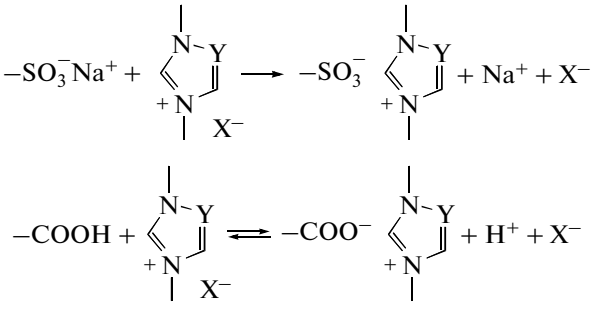


Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования водных растворов смесей ПАК с ионенами I (*2*); II (*3*) и XI (*4*) раствором 2 M NaCl. Соотношение [ионен] : : [ПАК-Na] = 0.33, pH 9.5.

Проведенные исследования показали, что синтезированные азолсодержащие ионены способны образовывать полиэлектролитные комплексы с гепарином. В этом случае формирование ионных связей между макромолекулами поликатиона и полианиона происходит в результате реакций



где Y или Z = CH или N; X = Br или I.

Закономерности реакции взаимодействия ионенов II и XI с синтетическим и природным полианионами во многом схожи. Так, кривые потенциометрического титрования водных растворов, содержащих эквимольные количества ионена и гепарина, лежат ниже аналогичной кривой титрования гепарина (рис. 5) благодаря участию карбоксильных групп гепарина в протонном равновесии. Однако для системы ионен–гепарин от-

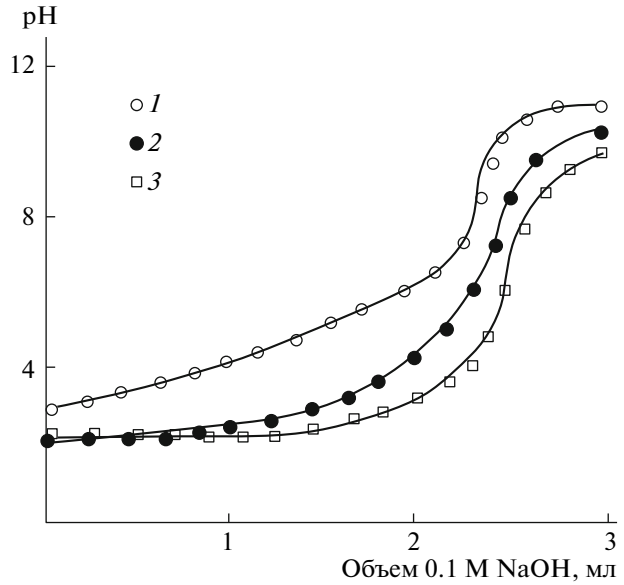


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования водных растворов гепарина (*1*) и смесей гепарина с ионенами II (*2*); XI (*3*). Концентрация гепарина и ионенов 0.015 осново-моль/л.

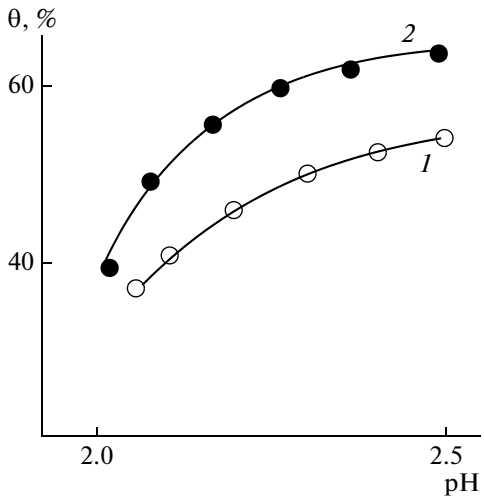


Рис. 6. Зависимость степени превращения θ от pH среды в реакциях гепарина с ионенами II (*1*) и XI (*2*).

мечены существенно более высокие значения степеней превращения θ реакции солеобразования между катионными и кислотными (карбоксильными) фрагментами (рис. 6). Возможно, жесткоцепная структура обоих полимеров (гепарина и азолсодержащего ионена) и размер структурных фрагментов между заряженными центрами в обоих типах макромолекул способствуют стерической комплементарности компонентов и, как следствие, более полному взаимодействию между катионными и кислотными центрами полиэлектролитов. В совокупности с формированием солевых связей между катионными центрами и сульфонатными группами это должно приводить к образованию более прочных комплексов ионенов с гепарином, чем с ПАК.

Как и при реакции с ПАК, в зависимости от соотношения ионена и гепарина в водной среде, могут образовываться нерастворимые и растворимые полиэлектролитные комплексы, что подтверждается данными турбидиметрического титрования (рис. 7). При этом поведение имидазол- и триазолсодержащих ионенов идентично. Область соотношений z = [ионен] : [гепарин] 0.7–2.0 соответствует существованию СПЭК, максимальный выход которого приходится на z = 1.2–1.3. В данном случае z отражает соотношение ионена и гепарина в пересчете на содержание (в осново-моль) положительно заряженных (для ионена) и отрицательно заряженных групп ($-SO_3^-$ и $-COO^-$) (для гепарина) реагирующих компонентов. В области соотношений $z < 0.7$ и $z > 2.0$ возможно образование НПЭК.

Полученные результаты представляют интерес с точки зрения использования синтезированных ионенов в качестве антагонистов гепарина. Скрининговые испытания антигепариновой активности in vitro фотоколориметрическим методом [17] с применением основного красителя азур А показали, что весовое нейтрализующее соотношение для ионенов I–XIV лежит в пределах 0.5–2.0 (в мг ионена на 1 мг гепарина). Следует отметить, что минимальное значение нейтрализующего количества поликатиона присуще известным лучшим

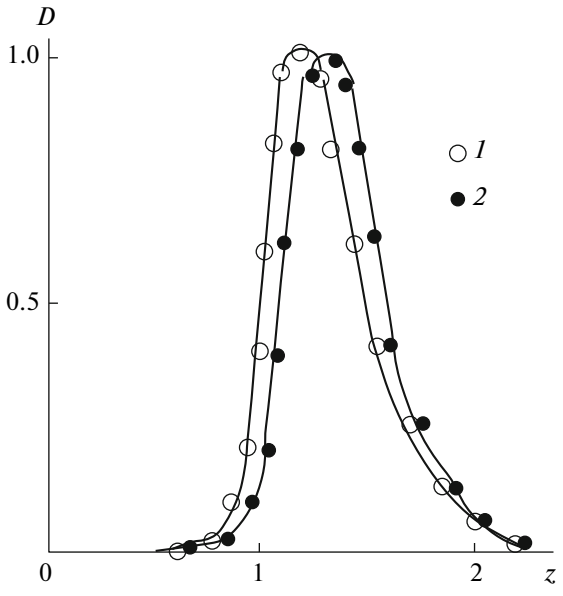


Рис. 7. Кривые турбидиметрического титрования раствора гепарина растворами ионенов II (*1*) и XI (*2*) при pH 5.0 Концентрация растворов гепарина и ионенов 0.015 осново-моль/л. z = [ионен] : [гепарин].

образцам антидотов гепарина, в том числе применяемым в медицинской практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
2. *Berlin A.A., Razvodovskii E.F.* // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 5. № 16. P. 369.
3. *Rembaum A., Singer S., Keyzer H.* // J. Polym. Sci. B. 1969. V. 7. № 5. P. 395.
4. *Разводовский Е.Ф., Некрасов А.В., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 1980.
5. *Schofield K., Grimmet M.R., Keene B.T.* Heteroaromatic Nitrogen Compounds: The Azoles. London; New York, 1976.
6. *Смирнов А.И., Антонович А.А., Кижняев В.Н., Афанасьева Г.В., Чернова О.В., Ефимов В.С.* // Хим.-фармацевт. журн. 1990. Т. 24. № 4. С. 28.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 39.
8. *Гуляева Ж.Г., Зезин А.Б., Разводовский Е.Ф., Берестецкая Т.З.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1852.
9. *Островский В.А., Колдобский Г.И.* Слабые органические основания. Л.: ЛГУ, 1990.
10. *Rembaum A., Baumgartner W., Eisenberg A.* // J. Polym. Sci. B. 1968. V. 6. № 3. P. 159.
11. *Somoano R., Yen S.P.S., Rembaum A.* // J. Polym. Sci. B. 1968. V. 8. № 7. P. 457.
12. *Гуляева Ж.Г., Полетаева О.А., Калачев А.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2800.
13. *Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Разводовский Е.Ф., Ефимов В.С., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1238.
14. *Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 426.
15. *Ефимов В.С., Гуляева Ж.Г., Меньшова Г.И., Разводовский Е.Ф., Зезин А.Б., Лакин К.М.* // Фармакология и токсикология. 1974. Т. 37. № 6. С. 688.
16. *Ефимов В.С., Меньшова Г.И., Гуляева Ж.Г.* // Фармакология и токсикология. 1978. Т. 41. № 4. С. 409.
17. *Чернова О.В.* Дис. ... канд. мед. наук. М.: 2-й ГММИ, 1983.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 502–510

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:542.954:547.565

СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 3,3-*БИС*-(4'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИДА И [2.2]ПАРАЦИКЛОФАН-4,16-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2011 г. Д. Ю. Антонов, Н. В. Воронцова, С. Н. Салазкин, М. И. Бузин, В. В. Казанцева, Н. Д. Каграманов, Е. В. Сергеева, В. И. Розенберг, А. А. Аскадский

Учреждение Российской академии наук

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.
Принята в печать 29.06.2010 г.

Синтезирован линейный сложный полиэфир на основе фенолфталеина и дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты. Исследована возможность образования из него сетчатых структур при термической обработке в широком интервале температур. Изучены физические свойства полученных полимеров. Проведено компьютерное моделирование некоторых физических параметров (температуры стеклования, диэлектрической проницаемости) как для линейного полимера, так и для возможных сетчатых структур, и показана хорошая корреляция между экспериментальными и расчетными данными.

[2.2]Парациклофан представляет собой макроцикл, в котором два ароматических кольца жестко закреплены диметиленовыми мостиками. Это создает значительное напряжение в молекуле, способствующее раскрытию цикла по бензильным фрагментам в температурном интервале 250–600°C [1]. В зависимости от температуры может происходить раскрытие одного либо двух мостиков с образованием различных низкомолекулярных (полимерных) продуктов. Основным процессом, где производные [2.2]парациклофана выступают в качестве мономеров, является пиролитическая полимеризация в вакууме при 600°C, приводящая к поли-*п*-ксилилену [2].

Синтез полимеров, в которых парациклофанильный фрагмент сохраняет свою структуру, представлен несколькими примерами [3]. Такие полимеры могут быть разделены на четыре категории: полимеры с парациклофанильным фрагментом в основной цепи; полимеры с парациклофанильным фрагментом в боковой цепи; сопряженные полимеры, представляющие собой жесткие стержни с подвешенными ароматическими кольцами; слоистые полимеры, включающие ароматические кольца [2.2]парациклофана.

Ранее было показано, что в ряде линейных полимеров, содержащих парациклофанильные звенья, при термической обработке свыше 250°C происходит раскрытие мостиковых циклов с последующей межмолекулярной рекомбинацией, приводящее к образованию сетчатых структур [4–6].

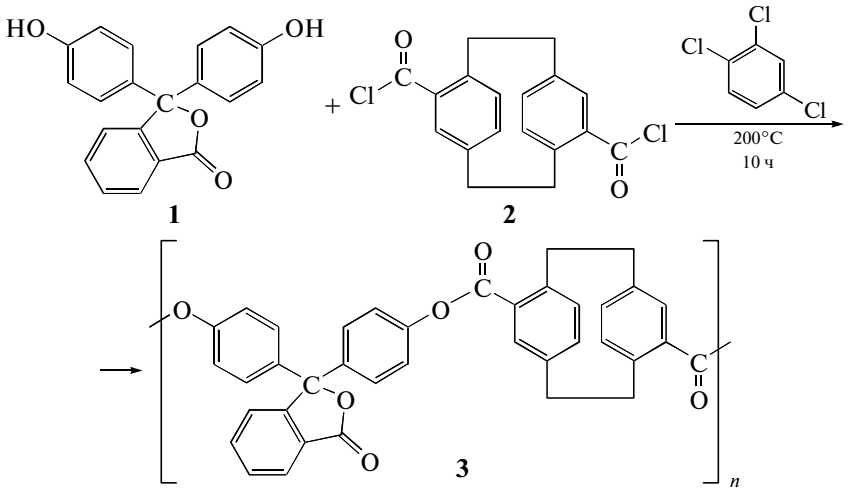
E-mail: ineos-ghkl@yandex.ru (Антонов Дмитрий Юрьевич).

В настоящее время имеется возможность расчета различных физических свойств линейных и сетчатых полимеров на основе химического строения повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента сетки [7–9]. Метод запрограммирован, и имеются компьютерные программы, которые позволяют в автоматическом режиме рассчитывать свойства полимеров по их химическому строению, занесенному на экран дисплея. (Последняя улучшенная версия – ЭВМ-программа “Каскад”, использованная нами для расчета физических свойств линейных и сетчатых полимеров, содержащих парациклофанильные фрагменты.)

В данной работе синтезировали линейный сложный полиэфир на основе фенолфталеина и дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты, исследовали возможность образования из него сетчатых структур при нагревании, изучили физические свойства полученных соединений и провели сравнение с данными, предсказанными посредством компьютерного моделирования (как для линейного полимера, так и для возможных сетчатых структур).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиарилат 3 был синтезирован (выход 95%) поликонденсацией эквимольного количества 3,3-*бис*-(4'-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина) 1 и дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты 2 в присутствии 1,2,4-трихлорбензола



Полученный полимер хорошо растворим в хлороформе и дает прозрачную пленку (табл. 1, образец 3-1), свойства которой были исследованы физико-химическими методами. Структура полимера подтверждена спектроскопией ЯМР ^{1}H. По данным элементного анализа, в полученной пленке содержалось около 5% хлора, что свидетельствует о присутствии в пленке порядка 6% хлороформа после высушивания при 100°C на воздухе в течение 10 ч.

Наличие остаточного хлороформа также подтверждено данными масс-спектроскопии, поскольку он являлся основным продуктом, десорбирующимся из полимерной пленки в вакууме при ее нагревании от 200 до 500°C (базовый ион $HCCl_2$ с $m/z = 83$ и 85; молекулярный ион $HCCl_3$ с $m/z = 118$ и 120). В этом же диапазоне температур наряду с хлороформом образовывалось незначительное (относительно хлороформа) количество индивидуального вещества с базовым ионом $m/z = 267$, фрагментными ионами с $m/z = 222$, 239, 255, 283, 295 и вероятным молекулярным ионом с $m/z = 296$, которое предположительно является дикарбоновой кислотой [2.2]парациклофана ($C_{18}H_{16}O_4$, молекулярный вес 296, и базовый ион M-CHO с $m/z = 267$).

Судя по росту интенсивности иона с $m/z = 44$, при нагревании ампулы основным продуктом деструкции полимера в диапазоне 350–550°C является CO_2. В этих условиях происходит частичное декарбоксилирование полимера и при температуре выше 500°C наряду с выделением CO_2 наблюдается образование двух продуктов с молекулярными ионами 318 и 302, причем продукт с молекулярным весом 302 обнаружен в минимальном количестве как примесь. Масс-спектр продукта с $m/z = 318$ хорошо согласуется с масс-спектром фенолфталеина $C_{20}H_{14}O_4$; это позволяет предположить, что наряду с ним образуется также и моноспирт: 3-(4-гидроксифенил)-3-фенил-2-бензофуран-1(3H)-он, состава $C_{20}H_{14}O_3$ с молекулярной массой 302. Продукты термодеструкции полимера, содержащие циклофановые фрагменты, такие как [2.2]парациклофан (молекулярной массой 208, базовый ион 104), а также 4-формил[2.2]парациклофан (молекулярной массой 236, базовый ион 104) и диформил[2.2]парациклофан (молекулярной массой 264), при 550°C не образуются.

ТГА образца 3-1 показал, что термические превращения, сопровождающиеся потерей массы, протекают в широком интервале температуры и начинаются при проведении ТГА как на воздухе, так и в атмосфере аргона в области 180°C (рис. 1).

Таблица 1. Условия получения различных образцов полимера 3

Образец	Вид образца	Способ получения
3-1	Пленка	Выпаривание раствора исходного полимера в $CHCl_3$ и высушивание при 100°C на воздухе
3-2	Пленка	Нагревание образца 3-1 до 1000°C в инертной атмосфере
3-3	Пленка	Отжиг образца 3-1 при 170°C в вакууме
3-4	Порошок	Переосаждение образца 3-1 из CH_2Cl_2 метанолом и высушивание при 100°C в вакууме
4-1	Порошок	Отжиг образца 3-4 при 250°C в вакууме
4-2	Порошок	Отжиг образца 3-4 при 300°C в вакууме
4-3	Порошок	Отжиг образца 3-4 при 375°C в вакууме
5	Пленка	Выпаривание раствора образца 3-4 в циклогексаноне и высушивание при 100°C на воздухе

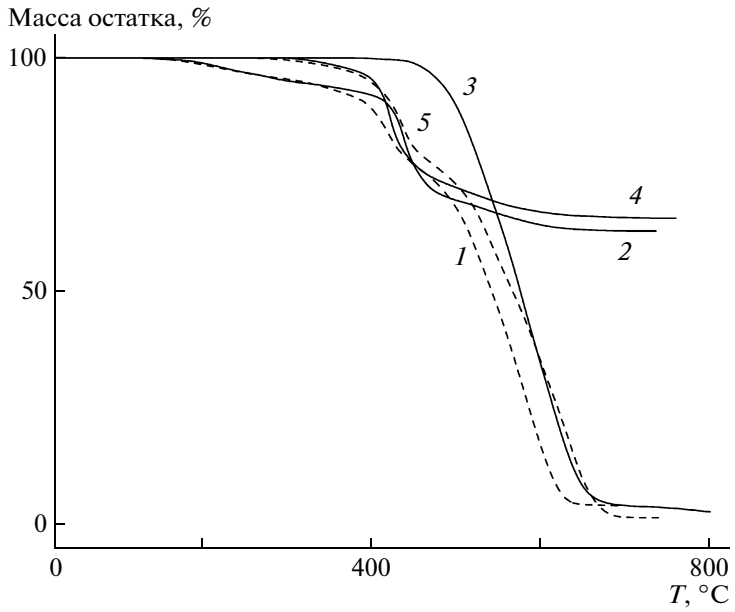


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе (*1*, *3*, *5*) и в атмосфере аргона (*2*, *4*) для образцов 3-1 (*1*, *2*), 3-2 (*3*) и 3-3 (*4*, *5*).

В температурном интервале 180–390°C на воздухе (кривая *1*) и в инертной атмосфере (кривая *2*) потеря массы одинакова и составляет величину порядка 7 мас. %. Исходя из данных масс-спектрометрического анализа такие процессы могут быть связаны с удалением хлороформа, содержащегося в пленке. При дальнейшем повышении температуры характер термического поведения на воздухе и в инертной атмосфере становится различным. В атмосфере аргона термическая деструкция протекает в интервале 400–610°C и при этом образец теряет до 37 мас. %. Термоокислительная деструкция на воздухе развивается ступенчато, в явно выраженные два этапа. Потеря массы образцом на первом этапе близка к наблюдавшейся в аргоне, а второй этап расположен несколько выше по температурной шкале, в области 450–620°C, и сопровождается полным разложением образца 3-1. Интересно, что в этом же температурном интервале разлагается нацело на воздухе твердый остаток (табл. 1, образец 3-2), образовавшийся в результате термической деструкции при нагревании образца 3-1 до 1000°C в инертной атмосфере (рис. 1, кривая *3*).

С целью удаления растворителя (хлороформа) пленка полимера 3-1 была вакуумирована при 170°C (табл. 1, образец 3-3). На кривой ТГА этого образца практически полностью отсутствует потеря массы в температурном интервале 180–320°C, однако в остальном характер термических и термоокислительных превращений, связанных с потерей массы, аналогичен наблюдавшимся в исходной пленке 3-1 (рис. 1, кривые *4* и *5*). Практически одинаково и количество твердого остатка, наблюдаемое при разложении в атмосфере аргона (табл. 2, образец 3-2). Возможная причина подобного поведения обсуждается ниже.

Представляло интерес исследовать термическое поведение полимера 3 в отсутствие примесей (остаточного растворителя – хлороформа). Следует обратить внимание на тот экспериментальный факт, что из таких систем, как сложные ароматические полиэфиры, чрезвычайно трудно удалить остаточный растворитель, который используют при получении пленок и покрытий. Даже при температуре выше температуры стеклования растворитель удалить очень трудно, и избавиться от него можно только переосаждением в низкокипящие растворители. С этой целью нами получен переосаждением из метиленхлорида метанолом порошкообразный образец полимера 3-4 (табл. 1), который был высушен в вакууме при 100°C. Данные элементного анализа (табл. 3) этого образца соответствовали расчетным значениям, что свидетельствует об отсутствии растворителя.

По результатам масс-спектрометрии образца 3-4, основным продуктом, десорбирующим из полимера в вакууме при его нагревании в диапазоне 50–200°C, является толуол (базовый ион C_7H_8 с $m/z = 91$ и молекулярный ион с $m/z = 92$), который, вероятно, образовывался и остался в полимере в ходе процесса сшивки. Как и в случае образца 3-1, основным продуктом деструкции полимера 3-4 в диапазоне 350–420°C является CO_2 (ион с $m/z = 44$). В этих условиях происходит частичное декарбоксилирование полимера и, наряду с выделением CO_2, наблюдается образование продукта с молекулярным ионом 318 и базо-

Таблица 2. Некоторые параметры термической и термоокислительной деструкции пленки образцов полимера 3, полученных в разных условиях

Образец	Температура отжига, °C	T_d^*, °C		Твердый остаток (мас. %) при нагревании	
		на воздухе	в аргоне	на воздухе	в аргоне
3-1	100	302	302	4.5	63
3-2	1000	483	–	4.1	–
3-3	170	403	403	2.1	66

* Температура 5%-ной потери массы.

Таблица 3. Термические характеристики переосажденного образца полимера 3-4 и полученных из него отожженных образцов 4

Образец	Температура отжига, °C	Данные элементного анализа, %	T_d^*, °C	Коксовый остаток, мас. %	Тепловой эффект	
			на воздухе/в аргоне	на воздухе/в аргоне	T_{max}, °C	ΔH, кДж/г
3-4	100	C 78.92 H 5.15	359/401	0/48	293	1.59
4-1	250	C 77.88 H 4.99	366/454	5/55	314	1.26
4-2	300	C 81.04 H 5.20	378/461	6/62	334	0.89
4-3	375	C 87.30 H 5.14	436/470	1.7/71	338	0.35

* Температура 5%-ной потери массы.

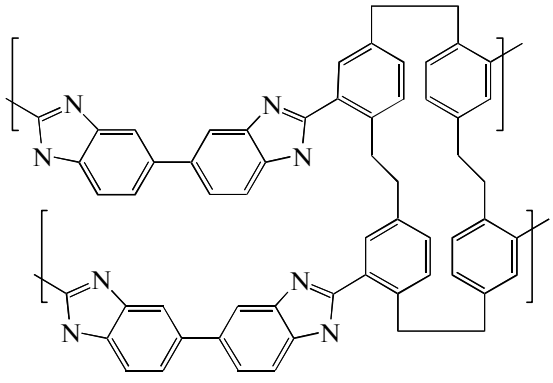
вым ионом с $m/z = 274$, что хорошо согласуется с масс-спектром фенолфталеина $C_{20}H_{14}O_{47}$. Примерное соотношение количества продуктов термодесорбции (толуол) и термодеструкции (CO_2 и фенолфталеин), найденное путем интегрирования площади термомасс-спектрограммы, составляет 10 и 90% соответственно. Продукты термодеструкции полимера, содержащие циклофановые фрагменты, и в этом случае обнаружены не были.

Соответствующие ТГА и ДТА кривые для образца 3-4 приведены на рис. 2, а некоторые числовые параметры термической и термоокислительной деструкции – в табл. 2.

Видно, что термические процессы, развивающиеся в переосажденном образце 3-4 при нагревании в инертной атмосфере, близки к имевшимся в пленке, содержавшей хлороформ (3-1). Потеря массы образцом также наблюдается в интервале 400–610°C (рис. 2а, кривая *2*), но количество твердого остатка несколько ниже и равно 48 мас. %.

Однако термическое окисление переосажденного образца 3-4 протекает совершенно по иному механизму, чем полимера 3-1. Видно, что в области 300°C на термогравиметрической кривой присутствует область набора массы образцом (до 2 мас. %), после чего начинается его интенсивное разложение (рис. 2а, кривая *1*). На кривой ДТА такого образца присутствует экзотермический эффект (рис. 2б, кривая *1*), величина которого определяется термической предысторией образца.

Согласно литературным данным, в полибензимидазолах [4], ароматических полиэфирах, полисульфонах и поликетонах, содержащих парациклофанильные [5] и фторзамещенные по бензильным положениям парациклофанильные звенья [6], при термической обработке свыше 250°C происходит раскрытие мостиковых групп с последующей межмолекулярной рекомбинацией, что приводит к образованию сетчатых структур, одна из которых приведена ниже на примере полибензимидазола, содержащего парациклофановые фрагменты [4]:



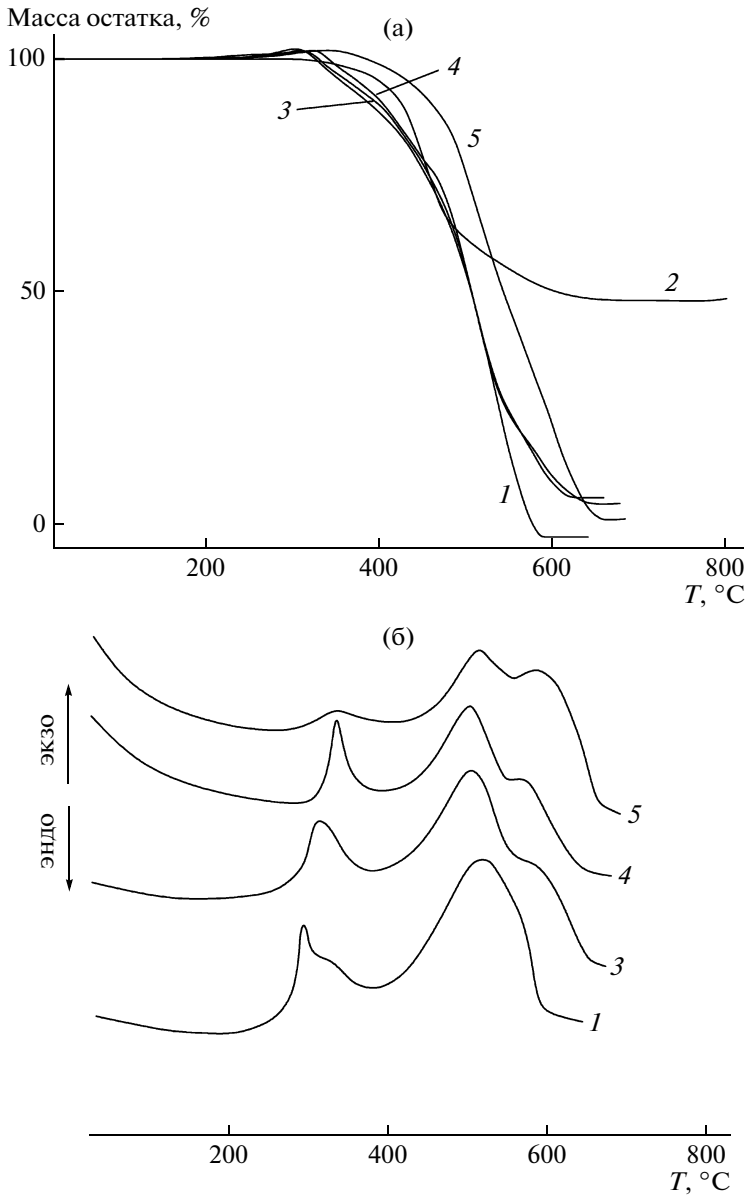


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) для переосажденного полимера 3-4 (*1*, *2*) и полученных из него образцов после отжига при 250 (полимер 4-1, кривая *3*), 300 (полимер 4-2, кривая *4*) и 375°C (полимер 4-3, кривая *5*). Кривые сняты на воздухе (*1*, *3*, *4*, *5*) и в аргоне (*2*).

Нами проведен отжиг переосажденного образца полимера 3-4 в вакууме при различной температуре: при 250°C – образец 4-1; при 300°C – образец 4-2; при 375°C – образец 4-3 (табл. 1) с целью выяснения влияния термической предыстории на его свойства, в аспекте возможного раскрытия мостиков, приводящего к образованию циклических структур. Было установлено, что уже после отжига при 250°C образец теряет растворимость, что свидетельствует об образовании сетчатых структур и согласуется с литературными данными.

На рис. 2 и в табл. 3 приведены результаты ТГА и ДТА для исходного образца 3-4 и полученных из него отожженных образцов серии 4-1–4-3. Видно, что для отожженных образцов в области 300°C происходит увеличение массы (аналогично исходному переосажденному образцу), сопровождающееся экзотермическим эффектом на кривой ДТА. Положение максимума экзотермического пика на кривой ДТА для образцов 4-1–4-3 смещается по сравнению с наблюдавшимся для исходного образца 3-4 в область более высокой температуры, сообразно с увеличением температуры термической обработки в вакууме. При проведении ТГА как на воздухе, так и в инертной атмосфере повышается температура 5%-ной потери

Таблица 4. Некоторые физические характеристики полимера 3 и предполагаемых сетчатых структур

Обозначение полимеров	T_g, °C		T_d^*, °C		Диэлектрическая проницаемость, ε	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
3	210	208	420	421	3.10	3.01 3.06**
3а	–	204	–	424	–	3.01
3б	–	199	–	427	–	3.01

* Температура начала интенсивной термической деструкции в инертной среде.
** Величина ε рассчитана по соотношению (4) с учетом присутствия в пленке хлороформа.

массы, существенно возрастает и количество твердого остатка в аргоне (табл. 3). Отжиг в вакууме при 375°C приводит к образованию продукта, близкого по термоокислительной стойкости к "твердому" остатку, образовавшемуся после термической деструкции пленки полимера (рис. 1 и табл. 2, образец 3-3).

Отметим также и уменьшение величины экзотермического эффекта в образцах серии 4, полученных после термической обработки при различных температурах, по сравнению с наблюдавшимся в исходном переосажденном образце 3-4. Очевидно, что при термической обработке в вакууме происходит частичное раскрытие мостиков с последующей циклизацией, и чем выше температура отжига, тем формируется более плотная сетчатая структура (полимеры 4). Экзотермический эффект присутствует на кривой ДТА даже для полимера, отожженного при 375°C (рис. 2б, кривая *5*).

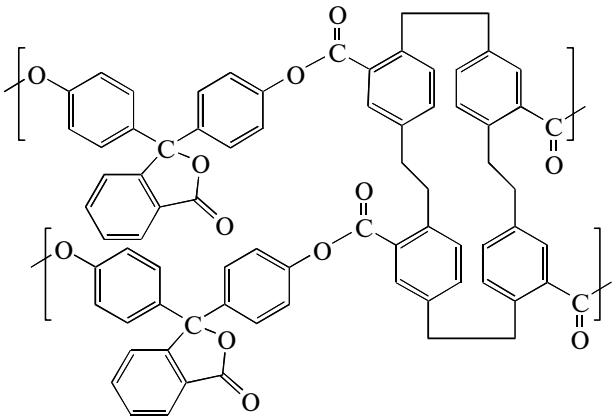
При сопоставлении термического поведения пленки 3-1, полученной из хлороформа, и образца 3-4 (свободного от растворителя) было выдвинуто предположение, что процесс сшивки, идущий с раскрытием мостиков, имеет не только термический характер, но может быть также катализирован остаточным хлороформом (даже его следовым количеством), присутствующим в образце за счет легкости образования этим растворителем свободных радикалов. При этом в присутствии хлороформа раскрытие мостиков с последующим образованием сетчатых структур происходило более полно при гораздо более низкой температуре. Пленка, отожженная при 170°C, была нерастворима, а на кривой ТГА исходной пленки отсутствовала область набора массы образцом.

Возможно, именно этим и обусловлено равенство твердых остатков при термическом разложении исходной пленки 3-1 и отожженного при 170°C образца 3-2. Так, в исходной пленке 3-1 формирование сетчатой структуры происходило в достаточно широком температурном интервале в процессе нагревания одновременно с удалением хлороформа. В отожженной пленке 3-2 плотная сетка сформировалась в процессе термообработки благодаря каталитическому действию хлороформа при сравнительно низкой температуре (меньшей, чем температура стеклования T_g полимера 3, как будет показано ниже). Это делало невозможным удаление остаточного растворителя при нагревании до температуры ниже температуры начала термической деструкции основной макромолекулярной цепи, которая, очевидно, лежит в области 400°C.

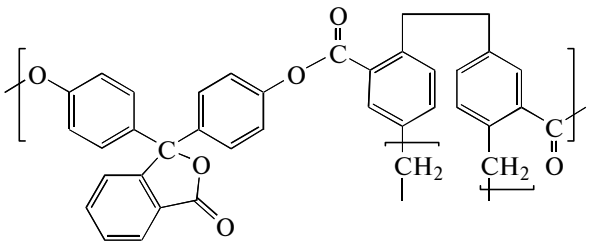
Однако характер термических превращений на воздухе и в аргоне при нагревании образца 5 (представляющего собой пленку полимера 3-4, отлитую из циклогексанона, не склонного к образованию свободных радикалов, и высушенную на воздухе при 100°C в течение 10 ч; табл. 1) аналогичен наблюдавшимся для пленки 3-1, полученной из хлороформа (рис. 1, кривые *1* и *2*). Вероятно, присутствие любого остаточного растворителя облегчает макромолекулярную подвижность при повышенных температурах, которая, в свою очередь, способствует более раннему образованию трехмерных сшитых структур.

Таким образом, наличие растворителя в обоих случаях катализирует процесс сшивки, с одной стороны, за счет относительно легкой окисляемости присутствующих растворителей, а с другой стороны, за счет образования "пористой" структуры полимера в процессе удаления растворителей.

Измерен ряд физических характеристик полученного сложного полиэфира 3 в виде пленки 3-1 и проведены расчеты характеристик как исходного полимера 3, так и возможных сетчатых структур 3а и 3б, которые представляли собой идеальные полимерные сетки, изображенные в соответствии с механизмом, предложенным для образования сеток в работах [4–6]. Полученные данные представлены в табл. 4.



3а



3б

Экспериментально T_g определяли по термомеханической кривой, полученной на пленках в условиях одноосного растяжения. Измерения проводили на рычажном приборе, который обеспечивает поддержание строго постоянного напряжения в пленке при ее деформации. Постоянное напряжение составляло 1.13 МПа, скорость нагревания была 4 град/мин. Термомеханическая кривая, полученная для линейного полимера, показана на рис. 3. Температура стеклования, судя по термомеханической кривой, составляет 210°C, что хорошо совпадает с расчетными данными.

Температуру стеклования линейного полимера T_g рассчитывают по соотношению [7–9]

$$T_g = \frac{\sum\limits_i \Delta V_i}{\sum\limits_i a_i \Delta V_i + \sum\limits_j b_j}, \qquad (1)$$

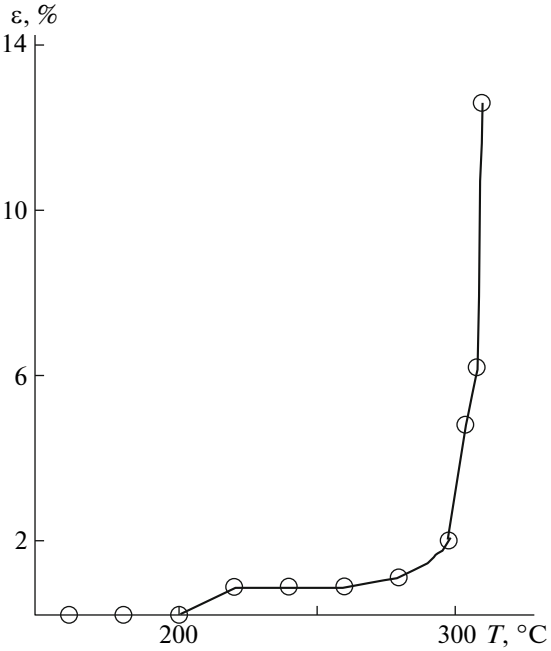


Рис. 3. Термомеханическая кривая образца 3-1.

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена; a_i – набор констант, характеризующих энергию слабого дисперсионного взаимодействия как средний вклад каждого атома в это взаимодействие; b_j – набор констант, которые характеризуют энергию сильного специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи и пр.).

Температуру стеклования сетчатого полимера рассчитывают по соотношению [7–9]

$$T_g = \frac{\left(\sum\limits_i \Delta V_i\right)_{r.f}}{\left(\sum\limits_i a_i \Delta V_i + \sum\limits_j b_j\right)_{l.ch} + \left(\sum\limits_i K_i \Delta V_i\right)_{crl.p}} \qquad (2)$$

Здесь $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r.f}$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента сетки; $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{l.ch}$ – набор констант для линейных цепей, входящих в повторяющейся фрагмент сетки; $\left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{crl.p}$ – набор констант для узла сетки.

Для линейного сложного полиэфира расчетная температура стеклования равна 208°C. Температура начала интенсивной термической деструкции, которая определяется из термогравиметрической кривой в инертной среде, составляет для данного полимера 420°C, что хорошо совпадает с расчетной величиной, имеющей то же значение (табл. 4, полимер 3).

Диэлектрическую проницаемость ε полимеров рассчитывают по уравнению [7–9]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{k_{avg}\left(\sum\limits_i R_i + \sum\limits_j \Delta R_j\right)}{N_A \sum\limits_i \Delta V_i}, \qquad (3)$$

в котором R_i – мольная рефракция i-го атома или группы; k_{avg} – средний коэффициент молекуляр-

ной упаковки; ΔR_j – величина коррекции, связанной с ориентацией диполей; N_A – число Авогадро.

Диэлектрическую проницаемость для однородной смеси полимера с жидкостью определяют по соотношению

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{\alpha_1\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1 + \alpha_2\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}{\alpha_1\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1 + \alpha_2\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}, \quad (4)$$

где ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости компонентов 1 и 2; α_1 и α_2 – мольные доли компонентов 1 и 2; $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2$ – ван-дерваальсов объем компонентов 1 и 2.

Для рассматриваемого сложного полиэфира $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2$ = 520 Å^3; для хлороформа $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2$ = = 73.2 Å^3.

Диэлектрическая проницаемость для пленки 3-1, содержащей 5.5% хлороформа, равна 3.10, в то время как расчетная величина для чистого полимера составляет 3.01. Если определить величину диэлектрической проницательности для смеси полиэфира с хлороформом по формуле (4), то получается величина 3.06, близкая к экспериментальной.

Свойства гипотетических сетчатых структур 3а и 3б также были рассчитаны, в результате чего температура стеклования сетки 3а составила 204°C, а сетки 3б – 199°C. Значит, переход от линейной структуры к сетчатой в данном случае практически не изменяет T_g, так как при трансформации цикла образуются линейные цепочки $-CH_2-CH_2-$, которые понижают температуру стеклования, несмотря на то, что сами узлы сетки повышают ее.

Термогравиметрические кривые показывают, что при испытании в инертной среде (аргон) коксовое число достигает величины более 60%, которая сохраняется при нагревании до 1000°C. Таким образом, данная исходная система, являясь хорошо растворимой в доступных органических растворителях, может служить великолепным покрытием для аппаратов, используемых в режиме экстремальных температурных воздействий в отсутствие воздуха. Обращает на себя внимание также тот факт, что после прогревания до 1000°C в вакууме данная система при повторном нагревании на воздухе начинает интенсивно разлагаться при более высокой температуре (около 500°C) по сравнению с исходной (до 400°C).

Таким образом, первоначально полученный линейный полиэфир 3, содержащий повторяющиеся парациклофанильные звенья, при термической обработке в различных условиях образует сетчатую структуру за счет сшивания, причем наличие остаточного растворителя катализирует этот процесс. Образование сетки позволяет изменять механические, термические и другие важные физико-химические свойства конечных полимеров.

Экспериментально полученные значения T_g и T_d в инертной среде, а также диэлектрической проницаемости для полимера 3 хорошо согласуются с расчетными значениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлорангидрид [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты 2 получали следующим образом. К суспензии [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты (5.50 г, 18.58 ммоля) в толуоле (53 мл) при перемешивании прибавили $SOCl_2$ (5.43 мл, 74.32 ммоля) и ДМФА (3 капли). Реакционную смесь кипятили 3 ч и оставили на ночь при температуре 13–15°C. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси толуол–$SOCl_2$. Прозрачные кристаллы дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты отфильтровали и промыли смесью $SOCl_2$–толуол (2 × 50 мл). Осадок сушили в вакууме (1 мм рт. ст., 8 ч). Выход 3.7 г (70%). Температура разложения составила 294–330°C.

Найдено, %:	C 64.45,	H 4.27,	Cl 22.37
Для $C_{18}H_{14}Cl_2O_2$			
вычислено, %:	C 64.88,	H 4.23,	Cl 21.28

Масс-спектр [m/z, ($I_{отн}$, %)]: 334 $[M]^+$ (5); 332 $[M]^+$ (10); 299 $[M-Cl]^+$(10); 298 $[M-Cl-H]^+$ (31); 297 $[M-Cl]^+$(30); 296 $[M-Cl-H]^+$(74); 268 (16); 267 (16); 261 (11); 252 (14); 247 (20); 233 (12); 205 (25); 203 (11); 202 (11); 191 (13); 189 (14); 166 $[M/2-H]^+$ (18); 131 $[(M-Cl)/2]^+$ (100). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, $\delta\delta_H$, м.д., J, Гц): 2.85–3.00 (м, 2H, $-CH_2-CH_2-$); 3.01–3.23 (м, 4H, $-CH_2-CH_2-$); 3.96–4.12 (м, 2H, $-CH_2-CH_2-$); 6.55 (д, 2H, ^3J = 7.8, 2 H, H(7), H(12)); 6.66 (д.д, 2H, ^3J = 7.8, ^4J = 1.8, H(8), H(13)); 7.15 (д, 2H, ^4J = 1.8, 2 H, H(5), H(15)).

Сложный полиэфир (полиарилат) 3 синтезировали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную гидрозатвором (в затвор залили 1,2,4-трихлорбензол), трубкой для подачи аргона и отводом газов со счетчиком пузырьков, заполненным 1,2,4-трихлорбензолом, выполняющим одновременно функцию гидрозатвора, после продувки аргоном загружали 3.18 г (10 ммоль) 3,3-*бис*-(4'-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина), 3.33 г (10 ммоль) дихлорангидрида

[2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты 2 и 15 мл 1,2,4-трихлорбензола. Синтез осуществляли при постепенном повышении температуры в бане в течение 2 ч до 200°C и при этой температуре в течение 10 ч. Реакционную массу после охлаждения растворяли в 50 мл хлороформа, раствор отфильтровывали и полимер выделяли переосаждением в метанол (300 мл). Выпавший полимер отфильтровывали и промывали последовательно несколько раз метанолом, затем ацетоном. Сушку полимера осуществляли при постепенном подъеме температуры от 80 до 120°C и при 120°C в течение 12 ч. Выход полимера 3 составил 95%.

Из полимера 3 была получена пленка путем растворения его в хлороформе с последующим испарением растворителя при комнатной температуре на плоской подложке и высушиванием при 100°C в течение 10 ч (образец 3-1).

Найдено, %:	C 73.15,	H 4.13,	Cl 5.29
Вычислено, %:	C 78.88,	H 4.53,	O 16.59

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, $\delta\delta_H$, м.д., J, Гц): 2.85–3.03 (м, 2H, $-CH_2-CH_2-$); 3.05–3.30 (м, 4H, $-CH_2-CH_2-$); 4.02–4.20 (м, 2H, $-CH_2-CH_2-$); 6.57–6.68 (м, 2H, аром. H парациклофанильного фрагмента – ПЦФ); 6.77–6.87 (м, 2H, аром. H ПЦФ); 7.10–7.22 (д, 2H, аром. H ПЦФ), 7.30–7.53 (м, 6H), 7.53–7.65 (м, 2H), 7.70–7.77 (м, 1H), 7.92–8.10 (м, 1H).

Были получены образцы полимеров, представленные в табл. 1.

Масс-спектр электронного удара (**ЭУ**) дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты 2 регистрировали на спектрометре Kratos MS 90 (70 эВ).

Съемку термомасс-спектрограмм пленок полимера 3-1 производили в масс-спектрометре VG ANALYTICAL 7070E (ЭУ, 70Эв) в процессе ступенчатого (через 50°C) нагревания ампул от 50 до 550°C. Съемку термомасс-спектрограмм образца полимера 3-4 осуществляли в масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (ЭУ, 70Эв) в процессе нагревания ампулы от 50 до 420°C со скоростью 60 град/мин. В обоих случаях образцы загружали в кварцевые микроампулы, которые вставляли в обогреваемый наконечник штанги прямого ввода. Перед проведением термолиза образцов в том же диапазоне температур снимали термомасс-спектрограммы пустых ампул, подтверждающие отсутствие каких-либо загрязнений ампулы и штанги.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе “Bruker AVANCE-400” с рабочей частотой 400.13 МГц (^{1}H), используя в качестве внутреннего стандарта сигналы остаточных протонов использованных дейтерорастворителей.

M_w полимера 3 определяли методом светорассеяния. Величина M_w составила приблизительно 30000–40000.

ТГА и ДТА проводили на приборе MOM DERIVATOGRAPH-K (Венгрия) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

Компьютерное моделирование физических свойств полимера осуществляли с помощью ЭВМ-программы “Каскад”. ЭВМ-программа написана на основе физического подхода к количественной оценке различных физических характеристик полимеров, обобщенного в монографиях [7–9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vögtle F.* Cyclophane Chemistry: Synthesis, Structure and Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons, 1993.
2. *Morisaki Y., Chujo Y.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 3. P. 346.
3. *Hopf H.* // Angew. Chem. 2008. V. 51. P. 9808.
4. *Meyers R.A., Hamersma J.W., Green H.E.* // Polymer Lett. 1972. V. 10. P. 685.
5. *Sivaranakrishan K.P., Samyn C., Westerman I.J., Wong D.T., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 5. P. 1083.
6. *Lin S., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1151.
7. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2003.
8. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров: М.: Химия, 1983.
9. *Askadskii A.A.* Physical Properties of Polymers. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 3, с. 511–512

НЕКРОЛОГ

АЛЕКСАНДР ЛЬВОВИЧ РУСАНОВ (1939–2010)

16 ноября 2010 года на 72 году жизни скончался известный ученый в области химии полимеров, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, профессор, доктор химических наук Александр Львович Русанов. Весь творческий путь Александра Львовича был связан с ИНЭОС РАН, где он прошел путь от аспиранта до заведующего лабораторией.

Основные научные интересы А.Л. Русанова, ученика академика В.В. Коршака, были связаны с химией ароматических конденсационных карбо- и гетероцепных полимеров (полигетероариленов).

Александр Львович внес основополагающий вклад в разработку универсального метода синтеза гетероциклических полимеров, не имеющего аналогов в мировой науке, – восстановительную полигетероциклизацию. Этот метод позволяет получать полигетероарилены на основе более доступных, дешевых и устойчивых соединений по сравнению с веществами, используемыми в традиционных методах синтеза таких полимеров.

Важную роль сыграли работы А.Л. Русанова по химии полимеров с повышенными термо- и теплостойкостью, в частности “лестничных” полигетероариленов. Им были разработаны оригинальные подходы к синтезу полибензди(пиримидобензимидазолов), наиболее термостойких из известных органических полимеров, а также полинафтоиленбензимидазолов, используемых для создания термо- и теплостойких волокон.

Александром Львовичем впервые были получены органорастворимые “стержневидные” жесткоцепные полигетероарилены поли(N-фенил)бензимидазольного типа, способные образовывать высокопрочные и высокомодульные пленочные материалы для нужд электротехники и микроэлектроники.

А.Л. Русановым был осуществлен большой комплекс работ, связанных с утилизацией тринитротолуола, огромное количество которого содержится в устаревших боеприпасах. Совместно с сотрудниками института органической химии РАН Александром Львовичем было показано, что в результате простых и технологичных превращений тринитротолуола могут быть синтезированы ароматические простые полиэфиры, полиамиды и полиимиды, сочетающие прекрасную перерабатываемость в изделия с высокими термическими, механическими и электрофизическими свойствами.

В последние годы А.Л. Русановым были выполнены работы по разработке новых полимеров, представляющих интерес в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов.

Работы Александра Львовича хорошо известны в России и за рубежом. Он – автор 3 монографий, 59 обзоров, более 350 научных статей, 155 отечественных и зарубежных авторских свидетельств и патентов.

Много сил А.Л. Русанов отдавал подготовке научных кадров. Под его руководством были защищены 30 кандидатских (из них 2 за последние 5 лет) и 2 докторские диссертации.

В течение всей своей деятельности Александр Львович активно развивал связи с научными центрами в Советском Союзе и за рубежом, а после распада СССР – в России. Среди них Тбилисский политехнический институт, химический факультет Московского государственного университета, Ярославский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Нижегородский государственный университет , а также научные центры Германии, США, Франции, Японии, Италии и других стран. А.Л. Русанов неоднократно выступал с пленарными докладами на международных конференциях.

Александр Львович был членом Научного Совета РАН по высокомолекулярным соединениям, ученого и диссертационного советов ИНЭОС РАН.

Заслуги А. Л. Русанова в области химии полимеров были отмечены почетным званием Заслуженного деятеля науки РФ (2010 г.).

Неутомимый созидатель, остроумный и высокоинтеллигентный человек, Александр Львович поражал своей энергией, готовностью придти на помощь каждому. Он пользовался уважением и любовью среди всех, кто его окружал и хоть однажды встречался с ним.

Память об Александре Львовиче Русанове – выдающемся ученом, замечательном человеке, огромная благодарность и любовь к нему навсегда сохранятся в сердцах его коллег, учеников и друзей.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 515–524

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

УДК 541(64+49):547.995.12

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА[1]

© 2011 г. В. А. Изумрудов*, И. Ф. Волкова, Э. С. Григорян**, М. Ю. Горшкова****

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы
***Учреждение Российской академии наук*
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 13.10.2010 г.
Принята в печать 03.12.2010 г.

Алкилированием первичных аминогрупп хитозана глицидилтриметиламмоний хлоридом синтезирован модифицированный полисахарид, несущий практически в каждом деацетилированном звене функциональную вторичную аминогруппу и кватернизованную аминогруппу, обеспечивающую положительный заряд и растворимость полимера во всем диапазоне pH. Смешением раствора модифицированного хитозана с растворами полистиролсульфонатных или полиметакриалатных анионов в нейтральных средах получены отрицательно заряженные нестехиометричные полиэлектролитные комплексы, растворимые и стабильные при физиологических условиях. Выявлено влияние pH, ионной силы, степени полимеризации и природы лиофилизирующего полианиона, а также заряд зарядового соотношения компонентов на границы существования растворимых комплексов. Полученные данные могут составить основу для разработки биосовместимых и биодеградируемых средств доставки генетического материала и лекарственных веществ в живые клетки.

ВВЕДЕНИЕ

Природный полисахарид хитозан представляет собой продукт деацетилирования хитина – одного из наиболее распространенных природных полимеров. Биосовместимость, биодеградируемость, разнообразная биологическая активность, а также низкая токсичность хитозана обусловливают его широкое использование в медицине и фармакологии от покрытий на раны и ожоги до систем направленной доставки лекарств [1–3].

Протонирование первичных аминогрупп обеспечивает положительный заряд и растворимость макромолекул хитозана в кислых средах, а также их способность электростатически взаимодействовать с полианионами и анионными биополимерами. Результаты многочисленных исследований полиэлектролитных комплексов хитозана проанализированы и обобщены в обзорах [4, 5]. Подавляющее большинство работ посвящено описанию способов получения и исследованию свойств нерастворимых комплексов. Формированию растворимых комплексов препятствуют неоднородность образцов хитозана, выделяемых из природного сырья, сравнительно узкая область pH, где хитозан растворим, и специфическая структура этого катионного полисахарида, определяющая его склонность к образованию водородных связей, способствующих возникновению макромолекулярных агрегатов.

Особый интерес вызывает возможность использования этого биосовместимого и биодеградируемого катионного полисахарида в качестве вектора для доставки генетического материала в клетку. Смешением растворов хитозана и ДНК в

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00019-а).

E-mail: izumrud@genebee.msu.ru (Изумрудов Владимир Алексеевич).

слабо кислых средах удалось получить растворимые комплексы [6, 7], но переход в нейтральные среды, приводящий к депротонированию аминогрупп, вызывал существенное увеличение размеров частиц, а при pH ≥ 6.5 комплексы теряли растворимость. Попытки расширения области существования растворимых комплексов путем использования кватернизованных производных хитозана [8, 9] осложнялись наличием в продуктах модификации аминогрупп различной степени замещения и О-алкилированных фрагментов. Композиционная неоднородность образцов оказывала негативное влияние на растворимость и свойства комплексов. Сшитые специальным образом олигомеры хитозана [10] сохраняли растворимость в нейтральных средах вплоть до pH 7.4 и заметно увеличивали эффективность трансфекции (т.е. доставки ДНК в ядра клеток), однако для признания данного подхода перспективным необходимы физико-химические и биологические исследования комплексов. Помимо узкого интервала устойчивости растворимые комплексы хитозана с нуклеиновыми кислотами оказались весьма чувствительными к присутствию белков сыворотки крови [11]. Использование высокомолекулярных образцов хитозана ($M > 10^5$) позволило несколько ослабить связывание белков, но при этом снижалась устойчивость растворимых комплексов к изменению pH и ионной силы раствора. Таким образом, проблема получения растворимых комплексов хитозана с нуклеиновыми кислотами, стабильных при физиологических условиях (pH 7.2, 0.14 M NaCl) остается важной нерешенной задачей.

В литературе имеются работы по растворимым комплексам хитозана с анионными полисахаридами, в частности гепарином [12, 13], декстрансульфатом и альгинатом натрия [14–18]. Для получения комплексов авторам [12, 13] пришлось подвергать суспензию смеси растворов хитозана и гепарина многократному фильтрованию. Понятно, что такой путь должен сопровождаться неизбежными потерями полимеров и приводить к большим ошибкам определения состава комплексов. Растворимые комплексы хитозана с декстрансульфатом готовили смешением компонентов в концентрированных (6 M) растворах мочевины [14, 15], что вряд ли можно считать удачным, поскольку использование подобных комплексов для доставки физиологически активных соединений в клетки не представляется возможным из-за денатурирующего действия мочевины на биополимеры. Прозрачные системы получали смешением растворов хитозана с декстрансульфатом или альгинатом натрия в существенно неэквимольном соотношении [16–18], причем смеси растворялись при достижении определенного избытка как отрицательно заряженных групп полианионов, так и положительно заряженных аминогрупп полисахарида. Растворимые комплексы декстрансульфата агрегировали при pH > 6.0 и концентрации хлористого натрия выше 0.10 моль/л. Продукты взаимодействия хитозана с альгинатом натрия были чуть стабильнее, сохраняя растворимость вплоть до pH 6.4. Таким образом, и для комплексов хитозана с анионными полисахаридами пока не удалось получить растворимых продуктов, устойчивых при физиологических условиях.

Дальнейшее продвижение в этой области требует изучения влияния природы и молекулярных характеристик полимеров (длины цепи, плотности заряда), а также внешних условий (pH, ионной силы, температуры) на комплексообразование. Удобным партнером хитозана в подобных модельных исследованиях может служить линейный синтетический полистиролсульфонатный анион (**ПСС**), несущий в каждом звене сульфонатную группу, которая практически полностью ионизована во всем исследуемом диапазоне pH. Немаловажным обстоятельством, определяющим успешное проведение опытов, является доступность коммерческих препаратов ПСС в виде хорошо охарактеризованных узких фракций различной ММ.

Результаты первой работы [19] в серии модельных исследований взаимодействия хитозана и ПСС-аниона [19–22] продемонстрировали возможность получения растворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов в сильно кислых средах. Однако необходимость проведения опытов в условиях, далеких от физиологических, существенно ограничивало изучение и практическое применение комплексов.

Снять упомянутое ограничение удалось с помощью приема, разработанного ранее [23] для получения растворимых комплексов, содержащих полианион в качестве лиофилизирующего компонента. Готовили сильно кислые растворы хитозана и ПСС-аниона, которые затем смешивали в неэквимольном заряд-зарядовом соотношении (полианион в значительном избытке), формируя растворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы (**НПЭК**). Данный этап приготовления комплексов полностью соответствовал процедуре, описанной в работе [19]. На финальной стадии в системы добавляли раствор щелочи до нейтральных значений pH [20, 21]. Указанная последовательность действий позволила избежать фазового разделения, которое возникает при прямом смешении растворов хитозана и полианиона в нейтральных и слабо кислых средах. Приготовленные комплексы оставались растворимыми и стабильными вплоть до pH 7.2, отвечая критериям поведения водорастворимых НПЭК. При всей своей привлекательности такой путь получения НПЭК тоже не лишен недостатков. Не всякий анионный биополимер (белок,

фермент, нуклеиновая кислота) сохраняет свои функциональные свойства в сильно кислых средах, необходимых для осуществления первого этапа приготовления растворимых комплексов с хитозаном. Кроме того, даже незначительное подщелачивание среды при pH > 7.2 приводило к кооперативному разрушению системы ионных пар из-за депротонирования аминогрупп полисахарида, включенного в состав комплекса.

Настоящая работа представляет собой следующий важный этап проводимых модельных исследований. Основой послужило использование химически модифицированного поликатиона, который получали алкилированием первичных аминогрупп хитозана глицидилтриметиламмоний хлоридом [22]. Высокозаряженный и однородный по структуре полимер содержал в каждом модифицированном звене два типа аминогрупп – кватернизованную аминогруппу, обеспечивающую положительный заряд цепей и их растворимость во всем диапазоне pH, а также вторичную аминогруппу, способную (де)протонироваться при изменении кислотности среды. Специфика строения и свойства модифицированного хитозана позволили готовить комплексы в мягких условиях простым смешением растворов полисахарида и ПСС-аниона в нейтральных средах, а полученные таким образом растворимые НПЭК отличались повышенной устойчивостью. Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения модифицированного хитозана в качестве основного компонента физиологически активных, растворимых, биосовместимых и биодеградируемых комплексов, пригодных для использования в широком интервале изменения внешних условий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Препарат хитозана производства закрытого акционерного общества "Биопрогресс" (степень деацетилирования исходного хитина 90%, массовая доля золя 5%) очищали осаждением из кислых растворов раствором щелочи, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и лиофильно сушили. Модифицированный хитозан получали взаимодействием полисахарида с глицидилтриметиламмоний хлоридом как описано в работе [22]. Значения M_w образцов исходного и модифицированного хитозана, которые определяли статическим светорассеянием в 0.33 М уксусной кислоте, содержащей 0.2 моль/л ацетата натрия, составили соответственно 280×10^3 и 250×10^3. Измерения светорассеяния осуществлены Н.П. Евлампиевой в Научно-исследовательском институте физики им. В.А. Фока физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Полианионами служили фракции полистиролсульфоната натрия фирмы "DuPont" (Франция–США) степени полимеризации 10, 20, 40, 90, 170 и 360, которые будем обозначать соответственно $ПСС_{10}$, $ПСС_{20}$, $ПСС_{40}$, $ПСС_{90}$, $ПСС_{170}$ и $ПСС_{360}$. Кроме того, использовали фракции полиметакриловой (**ПМА**) кислоты $ПМА_{40}$, $ПМА_{70}$, $ПМА_{140}$, $ПМА_{230}$, $ПМА_{680}$, $ПМА_{980}$ и $ПМА_{3500}$ фирмы "Polysciences" (США).

Низкомолекулярную соль KCl квалификации ч.д.а. ("Лабтех", Россия) использовали без дополнительной очистки. Растворы буферов MES, HEPES и TRIS фирмы "Sigma" (США) готовили растворением навесок с последующим доведением pH соответственно до значений 5.5, 7.2 и 9.0, добавляя концентрированную щелочь или кислоту. Навески полимеров растворяли в 0.02 М растворах одного из перечисленных буферов. Концентрацию полимеров выражали в терминах мольной концентрации звеньев, а именно концентрации [N] первичных аминогрупп для раствора хитозана, $[N_q]$ кватернизованных аминогрупп для раствора модифицированного хитозана, [*S*] сульфонатных групп для раствора ПСС-аниона и суммарной концентрации $[COOH + COO^-Na^+]$ незаряженных карбоксильных и заряженных карбоксилатных групп для раствора ПМА-аниона.

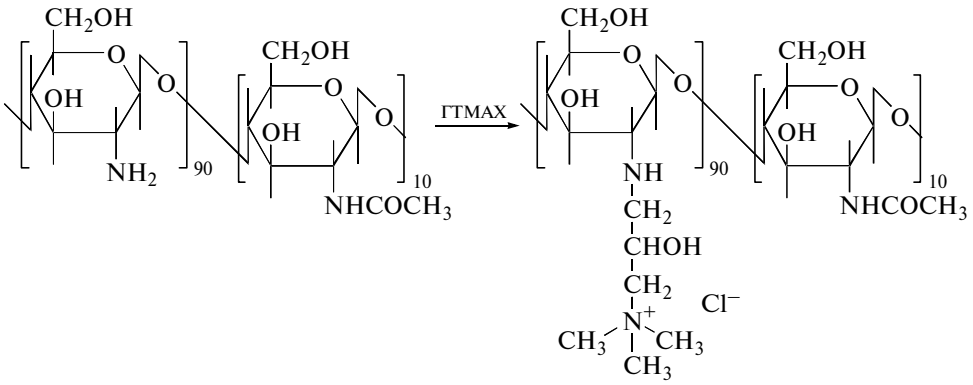
Полиэлектролитные комплексы получали смешением соответствующих объемов растворов полиэлектролитов в растворе выбранного буфера, содержащего 0.05 М KCl. Величина [S] и $[COOH + COO^-Na^+]$ в исходных смесях была одинаковой и равной 6.7×10^{-4} моль/л.

Методы

Турбидиметрическое титрование осуществляли последовательным добавлением концентрированного раствора титранта (полисахарида или хлористого калия) в стандартную кварцевую кювету, содержащую раствор ПСС-аниона или прозрачную смесь полиэлектролитов выбранного состава. Измерения проводили на спектрофотометре "Specord M-40" (Carl Zeiss, Jena, Германия) при постоянном перемешивании и температуре 25°C. Мутность оценивали по значениям оптической плотности D_{450}, измеренной при длине волны 450 нм, при которой ни один из полимерных компонентов не поглощал свет. Временной интервал между введением порций титранта составлял 5 мин. Смеси, отвечающие условию $D_{450} < 0.02$, рассматривали как прозрачные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие хитозана с глицидилтриметиламмоний хлоридом (**ГТМАХ**) приводит к раскрытию эпоксидного цикла модифицирующего агента. Поскольку в нейтральных средах нуклеофильность первичных аминогрупп полисахарида значительно превышает нуклеофильность его гидроксильных групп, раскрытие эпоксидного цикла обеспечивают главным образом аминогруппы:



Высокая селективность и исчерпывающий характер модификации аминогрупп подтверждены методами ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР и ПМР [22]. В результате образуется полимер, каждый из N-(2-окси-3-триметиламмоний) пропильных фрагментов которого содержит два типа функциональных групп, а именно кватернизованную аминогруппу и вторичную аминогруппу. Кватернизованные аминогруппы обеспечивают положительный заряд и растворимость полимера во всем диапазоне pH. Вторичные аминогруппы тоже могут выполнять важную функцию. Полученные в работе [22] данные потенциометрического титрования растворов хитозана, его модифицированного производного и их смесей с ПСС-анионом, а также результаты измерения ζ-потенциала и турбидиметрическое титрование выявили способность вторичных аминогрупп полисахарида, связанного в комплекс, ионизоваться в слабо кислых средах. Протонирование аминогрупп вносит свою лепту в комплексообразование и может быть полезным для решения практических задач, в частности для повышения эффективности трансфекции генетического материала по механизму “протоновой губки” [24].

Цель настоящего исследования заключалась в разработке способа получения комплексов модифицированного хитозана, растворимых и стабильных в условиях, благоприятных для функционирования биополимеров, а также выявлении роли вторичных и четвертичных аминогрупп в комплексообразовании. В качестве партнеров катионного полисахарида использовали фракции сильного и слабого полианионов, а именно ПСС-аниона, полностью ионизованного в условиях опытов, и ПМА-аниона, степень ионизации которого варьировали изменением pH среды.

Водорастворимые комплексы модифицированного хитозана с ПСС-анионами

Как уже отмечалось выше, отрицательно заряженные растворимые комплексы немодифицированного хитозана и фракций ПСС получали смешением соответствующих количеств полимерных компонентов в сильно кислых средах [19]. Нейтрализация продуктов раствором щелочи не сопровождалась фазовым разделением, что позволило приготовить НПЭК, растворимые в нейтральных средах [20, 21]. Мы использовали те же фракции ПСС-анионов для получения растворимых НПЭК на основе модифицированного полисахарида. Опыты проводили последовательным введением порций буферного раствора модифицированного хитозана в буферный раствор выбранного ПСС-аниона при различных значениях pH, соответствующих нейтральным средам, а также слабо кислым и слабо щелочным растворам. Титрование осуществляли при постоянном перемешивании, добиваясь полного просветления системы после каждого добавления титранта. Помутнение, которое появлялось в первый момент, обусловлено возникновением нерастворимых продуктов существенно не завершенной интерполиэлектролитной реакции, а исчезновение мутности во времени указывает на переход системы в равновесное состояние. Приготовленные таким образом смеси растворов компонентов различного состава $Z = [N_q] : [S]$ оставались прозрачными, свидетельствуя об образовании растворимых комплексов. При достижении в процессе титрования некоторого критического соотношения $Z_{кр}$ в системе возникала устойчивая опалесценция, не исчезающая при перемешивании, а добавление поликатиона при $Z > Z_{кр}$ приводило к

появлению и последующему накоплению нерастворимого комплекса.

Определенные таким образом значения $Z_{кр}$ представлены на рис. 1 в виде зависимости от степени полимеризации ПСС-аниона. Вид кривых *1* и *2*, полученных соответственно при pH 7.2 и 9.0, свидетельствует о том, что системы отвечают одному из критериев поведения водорастворимых НПЭК. Так, в случае коротких олигомерных ПСС-анионов (левые участки кривых) значения $Z_{кр}$ близки к нулю, т.е. область существования растворимых НПЭК практически вырождается. Удлинение отрицательно заряженных цепей создает предпосылки для образования растворимых комплексов, причем в этой области величина критического состава смеси существенно возрастает с увеличением степени полимеризации полианиона. Наконец при переходе к высокомолекулярным фракциям ПСС (правые участки кривых) состав $Z_{кр}$ достигает своего максимального значения и перестает зависеть от длины цепи полианиона.

Такое поведение характерно для растворов НПЭК [25, 26] и обусловлено понижением лиофилизирующей способности полиэлектролита (в данном случае ПСС-аниона) с уменьшением его длины. Образование растворимых комплексов с короткими лиофилизирующими цепями термодинамически невыгодно, поскольку оно сопровождается потерей трансляционной и конфигурационной энтропии [27]. Чем короче полианион, тем больше его макромолекул требуется иммобилизовать, чтобы создать избыточное количество отрицательных зарядов, необходимое для придания комплексу растворимости. Включение цепей в состав комплекса влечет за собой энтропийно невыгодное уменьшение общего числа частиц в растворе, а в случае олигомерных образцов эффект столь значителен, что комплекс не переходит в раствор даже при подавляющем избытке отрицательно заряженных олигомеров в системе.

Обращает на себя внимание небольшое, но достоверное различие зависимостей, полученных при pH 7.2 и pH 9.0, которое можно объяснить некоторой разницей в числе образующихся ионных пар. По данным потенциометрии [22], при pH 9.0 только кватернизованные аминогруппы модифицированного хитозана участвуют в связывании с ПСС-анионом, тогда как при pH 7.2 свой вклад начинают вносить вторичные аминогруппы. Однако их степень протонирования в комплексе (а значит, и добавочное количество ионных пар) при pH 7.2 не превышает 10%, что отражается незначительным смещением кривой *1* вверх по оси ординат (кривая *2*). Как известно [23], именно относительное содержание ионных пар в смеси полимерных компонентов определяет гидрофильно-липофильный баланс образующихся частиц и границы существования растворимых комплексов.

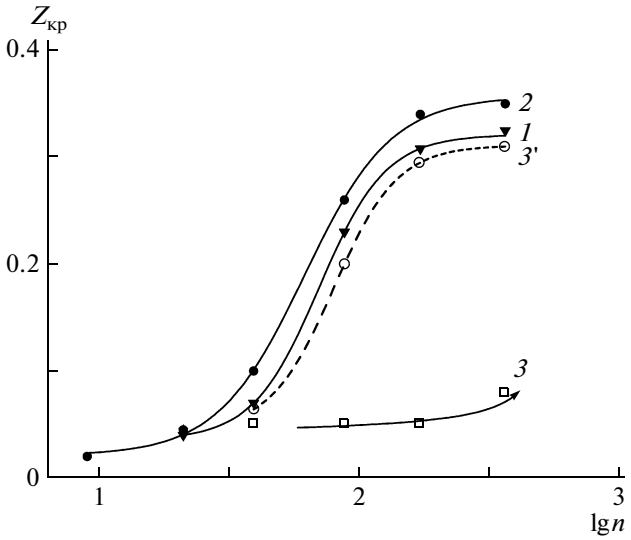


Рис. 1. Зависимость критического состава смеси $Z = [N_q] : [S]$, соответствующего началу фазового разделения при титровании раствора ПСС-аниона раствором модифицированного хитозана, от степени полимеризации n полианиона при pH 7.2 (*1*), 9.0 (*2*) и 5.5 (*3*). 0.02 M буфер, содержащий 0.05 M KCl; температура 25°C. Штриховая кривая *3*' получена титрованием раствора ПСС-аниона раствором полисахарида при pH 9.0 и подкислением среды до pH 5.5. Пояснения в тексте.

В слабо кислых средах приготовление растворимых комплексов существенно затрудняется. Добавление к раствору ПСС-аниона при pH 5.5 уже первой порции модифицированного хитозана (рис. 1, кривая *3*) сопровождалось фазовым разделением, которое практически не изменялось во времени, причем удлинение цепи полианиона мало способствовало повышению растворимости образующегося комплекса (правая часть кривой *3*). Неожиданно высокий темп снижения $Z_{кр}$ свидетельствует о катастрофическом изменении состояния системы при подкислении. По данным потенциометрического титрования [22], при pH 5.5 в условиях приготовления комплексов (ПСС-анион в избытке) практически все вторичные аминогруппы модифицированного хитозана участвуют в электростатическом взаимодействии. Очевидно, что значительный прирост числа ионных пар в комплексе должен приводить к ослаблению лиофилизирующей способности ПСС-аниона и сужению области существования растворимых НПЭК, как это и наблюдается в экспериментах. Однако практически полная утрата даже высокомолекулярными ПСС-анионами своей лиофилизирующей способности указывает на параллельное действие других факторов, в частно-

сти кинетических затруднений, осложняющих приготовление НПЭК.

Аргументом в пользу этого предположения послужили результаты проведенных нами опытов, в которых изменили порядок приготовления НПЭК. Вначале титровали один полимерный компонент другим при pH 9.0, получая прозрачные смеси растворов ПСС и модифицированного хитозана разного состава $Z < Z_{кр}$. Затем систему подкисляли и определяли состав Z тех смесей, которые содержали наибольшее количество катионного полисахарида, но оставались прозрачными при pH 5.5. Полученные таким образом значения, которые представлены на рис. 1 штриховой линией (кривая *3'*), оказались существенно более высокими по сравнению с величинами $Z_{кр}$, полученными в режиме прямого титрования (кривая *3*). Эти данные свидетельствуют о важной роли интерполиэлектролитных реакций обмена, скорость протекания которых определяет время перехода систем в равновесное состояние. Поскольку стабильность комплексов модифицированного хитозана и ПСС-аниона в слабо кислых средах возрастает [22], перераспределение полиионов по образующимся в первый момент после смешения комплексам различного состава может существенно замедляться или не осуществляться вовсе за разумные времена [23]. Соответственно получить растворимые комплексы при pH 5.5 прямым титрованием не удается (кривая *3*). Предварительное формирование растворимых НПЭК в слабо щелочных средах, где стабильность комплексов ниже, а скорость обменных реакций выше, позволяет обойти кинетический запрет. Подкисление уже сформированных при pH 9.0 растворимых НПЭК вызывает протонирование вторичных аминогрупп, включенных в состав комплекса и образование дополнительных ионных пар. Знаменательно, что по данным потенциометрии [22] уменьшение pH от 9.0 до 5.5 вызывает ионизацию практически всех вторичных аминогрупп модифицированного хитозана в комплексе. Но вопреки ожиданиям, лиофилизирующая способность ПСС-аниона при этом уменьшается незначительно: кривая *3'* мало отличается от кривых *1* и *2*, полученных непосредственным смешением компонентов соответственно в нейтральных и слабо щелочных средах. Причина столь слабо выраженного эффекта не вполне ясна и требует дополнительного изучения. Одним из возможных объяснений может служить влияние близко расположенной кватернизованной аминогруппы, находящейся в том же звене, которое препятствует образованию стабильной ионной пары вторичной аминогруппы с сульфонатной группой. Кроме того, расположение вторичных аминогрупп в непосредственной близости от основной цепи полисахарида может создавать дополнительные стерические препятствия для электростатического взаимодействия с ПСС-анионом. Действие обоих факторов может приводить к некоторому разупорядочению системы ионных пар и снижать гидрофобность участков образующегося комплекса, способствуя повышению растворимости НПЭК.

Как бы то ни было, приведенные результаты свидетельствуют о том, что использование модифицированного хитозана позволяет существенно расширить область существования растворимых комплексов. Если комплекс немодифицированного хитозана с ПСС-анионом начинает разрушаться при подщелачивании среды выше pH 7.2 и полностью диссоциирует на свободные компоненты при pH ≥ 9.0 [22], то наличие кватернизованных аминогрупп в цепи модифицированного полимера обеспечивает его связывание с ПСС-анионом во всем диапазоне pH, включая pH 9.0 (рис. 1, кривая *2*). Предложенная процедура предварительного формирования растворимых комплексов в щелочных растворах с последующим подкислением систем позволяет получать растворимые НПЭК даже в слабо кислых средах, что открывает перспективы использования модифицированного хитозана для разработки систем направленного транспорта физиологически активных веществ в ядра клеток.

Другим фундаментальным свойством растворов НПЭК является их специфическое фазовое поведение в водно-солевых средах. В большинстве случаев введение низкомолекулярного электролита в прозрачные растворы НПЭК не вызывает видимых изменений на начальном этапе, но при достижении некоторой критической концентрации соли (которую в дальнейшем будем обозначать [KCl]*) приводит к фазовому разделению системы, которое сопровождается выделением в осадок стехиометричного комплекса за счет перераспределения заряженных цепей [23]. Аналогичным образом ведут себя прозрачные смеси растворов модифицированного хитозана и ПСС-аниона, приготовленные при различных значениях pH. Из кривых турбидиметрического титрования смесей выбранного состава $Z = [N_q] : [S]$ концентрированным раствором хлористого калия находили точку помутнения, соответствующую величине [KCl]*. Для всех исследованных пар полиинов, содержащих ПСС-анионы разной длины, величина [KCl]* уменьшалась с ростом Z, т.е. с увеличением относительного содержания блокирующего поликатиона в системе (рис. 2). Такое поведение присуще растворимым НПЭК, устойчивость которых в водно-солевых средах снижается по мере заполнения лиофилизирующего полианиона блокирующим поликатионом [23]. Примером могут служить зависимости, полученные для смесей немодифицированного хитозана и ПСС-аниона при pH 7.2, которые заимствованы из работы [22] и представлены на рис. 2

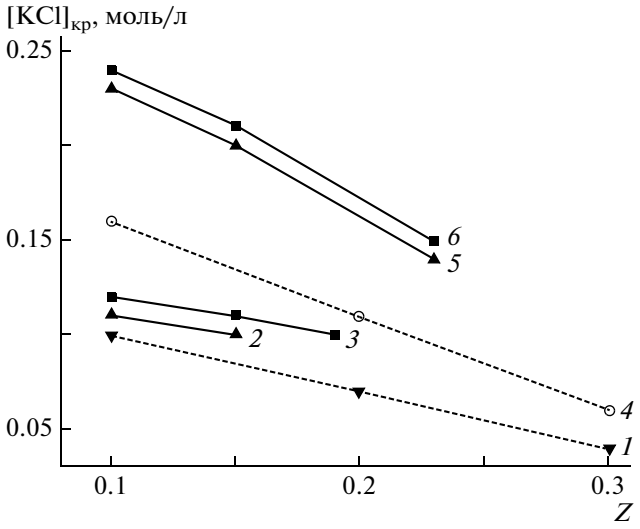


Рис. 2. Зависимость критической концентрации соли [KCl]*, соответствующей началу фазового разделения, от соотношения компонентов $Z = [N_q] : [S]$ для смесей раствора модифицированного хитозана с раствором $ПСС_{90}$ (*2, 3*) и $ПСС_{360}$ (*5, 6*) при pH 7.2 (*2, 5*) и 9.0 (*3, 6*). 0.02 М буфер, содержащий 0.05 М KCl; температура 25°C. Пунктирные линии – кривые, полученные в работе [21] при pH 7.2 для смесей раствора немодифицированного хитозана с раствором $ПСС_{90}$ (*1*) и $ПСС_{360}$ (*4*).

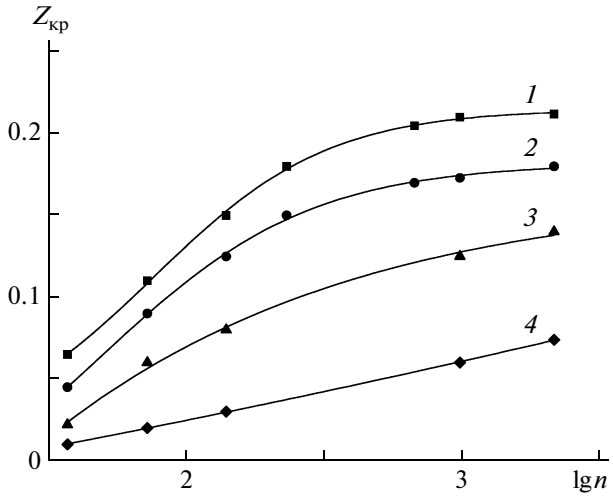


Рис. 3. Зависимость критического состава смеси $Z = [N_q] : [COOH + COO^-Na^+]$, соответствующего началу фазового разделения при титровании раствора ПМА-аниона раствором модифицированного хитозана, от степени полимеризации n полианиона при pH 9.0 (*1*), 7.2 (*2*), 6.4 (*3*) и 5.5 (*4*). 0.02 М буфер, содержащий 0.05 М KCl; температура 25°C.

пунктирными линиями (кривые *1*, *4*). Понятно, что в этом случае состав смеси выражен в терминах отношения первичных аминогрупп полисахарида и сульфонатных групп ПСС: $Z = [N] : [S]$.

Еще одним фактором, определяющим границы существования растворимых НПЭК в солевых средах, является степень полимеризации полиэлектролитов. Как и в изученных ранее системах [28, 29], с увеличением длины лиофилизирующего ПСС-аниона область устойчивости растворимых НПЭК расширялась: кривые *5* и *6*, относящиеся к высокомолекулярному образцу $ПСС_{360}$, располагаются на рис. 2 существенно выше аналогичных кривых *2* и *3*, полученных для более коротких цепей $ПСС_{90}$.

Водорастворимые комплексы модифицированного хитозана с ПМА-анионами

ПСС-анионы являются удобными модельными полиэлектролитами, поскольку они практически полностью заряжены во всей исследуемой области pH, а их электростатическое связывание с поликатионами мало осложнено взаимодействиями другого рода. Однако в биологических и биотехнологических системах сульфосодержащие полианионы (например, гепарин и другие сульфированные полисахариды) встречаются гораздо реже по сравнению с фосфорсодержащими (нуклеиновые кислоты) или карбоксилсодержащими (белки, ферменты) биополимерами. Кроме того, карбоксилсодержащие полианионы, например полимолочная кислота и ее производные, широко используемые в качестве биодеградируемых полимеров, могут выступать в качестве партнеров модифицированного хитозана для разработки перспективных носителей физиологически активных веществ. Следовательно, выявление возможностей приготовления растворимых НПЭК на основе модифицированного катионного полисахарида и синтетических полианионов, содержащих упомянутые группы, а также изучение свойств образующихся поликарбоксилатных комплексов представляет несомненный интерес.

В работе использовали набор различных фракций карбоксилсодержащего полиметакрилатного аниона, степень полимеризации которых мало отличались от степени полимеризации фракций ПСС. Это позволило не только изучить поведение смесей модифицированного хитозана с ПМА-анионами, но и сравнить его с поведением смесей того же полисахарида с ПСС-анионами, подробно рассмотренных в предыдущем разделе.

Общим для обеих систем является вид зависимостей $Z_{кр}$ от степени полимеризации полианиона. Как и для комплексов, содержащих ПСС (рис. 1), величину критического состава смесей катионного полисахарида с ПМА-анионами определяли титрованием раствора полианиона раствором модифицированного хитозана при различных значениях pH (рис. 3). Ход кривых свидетельствует о том, что и для указанной пары

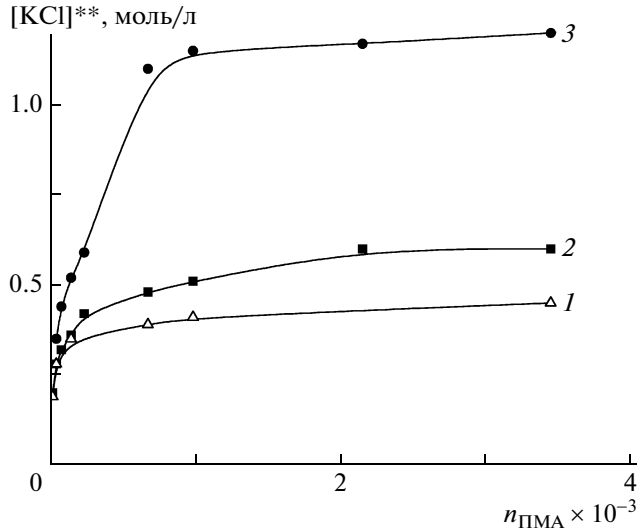


Рис. 4. Зависимость критической концентрации соли [KCl]**, соответствующей полному растворению эквимольной смеси растворов модифицированного хитозана и ПМА-аниона, от степени полимеризации полианиона при pH 9.0 (*1*), 7.2 (*2*) и 5.5 (*3*).

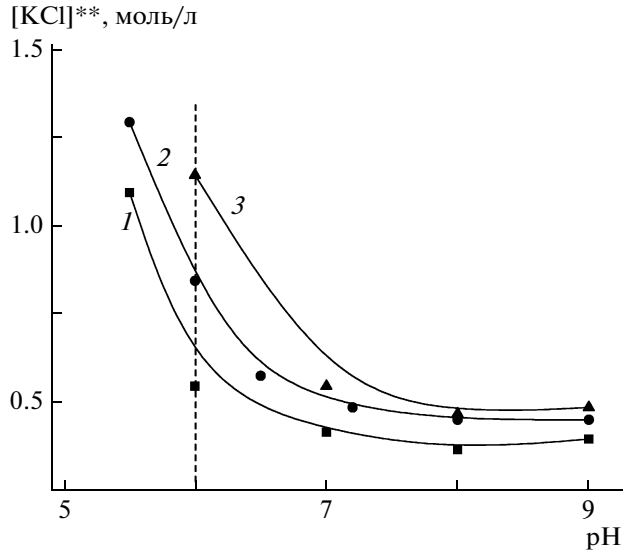


Рис. 5. pH-зависимости критической концентрации соли [KCl]**, соответствующей полному растворению эквимольных смесей ПМА-аниона с ПЭП (*1*), модифицированным хитозаном (*2*) и ПЭП-OH (*3*).

полиэлектролитов снижение степени полимеризации полианиона приводит к сужению области существования растворимых комплексов, уменьшая значение $Z_{кр}$, а отрицательно заряженные олигомеры не способны обеспечивать растворимость комплексов (левые части кривых). Причины подобного поведения систем подробно рассмотрены выше. Что касается влияния pH на величину $Z_{кр}$, то оно не только сохраняется, но и становится более выраженным. При подкислении растворов кривые последовательно смещаются вниз по оси ординат, хотя при этом можно получить растворимый комплекс даже в слабо кислых средах, если титровать раствор высокомолекулярного ПМА-аниона раствором полисахарида при pH 5.5 (рис. 3, кривая *4*). Характерно, что изменение порядка смешения полимерных компонентов, которое приводило к существенному расширению области существования растворимых НПЭК на основе ПСС-анионов (рис. 1, кривые *3* и *3'*), практически не влияло на ход кривой *4*.

Указанные различия в поведении систем можно объяснить следующим образом. Во-первых, поликарбоксилатные анионы, даже будучи полностью ионизованными, образуют с полиаминами гораздо менее стабильные комплексы: их устойчивость в водно-солевых средах на порядок ниже по сравнению с ПЭК, содержащими ПСС [26, 27]. Соответственно реакции интерполиэлектролитного обмена с участием ПМА-анионов в нейтральных средах протекают быстрее, способствуя возникновению растворимых комплексов при титровании. Во-вторых, слабый ПМА-анион теряет заряд при подкислении, что ослабляет его лиофилизирующую способность и сужает область существования растворимых комплексов. И, наконец, понижение степени ионизации полианиона приводит к росту относительного содержания незаряженных карбоксильных групп, склонных к образованию водородных связей, которые стабилизируют полиэлектролитный комплекс по отношению к разрушающему действию соли [30, 31]. В исследуемой системе это отражается значительным подъемом профиля разрушения комплекса при переходе от нейтральных сред к слабо кислым растворам (рис. 4). Величины критической концентрации [KCl]**, соответствующей полному растворению, которые определяли турбидиметрическим титрованием смеси растворов состава $Z = [N_q] : [COOH + COO^-Na^+] = 1$ раствором соли, увеличивались более чем в 2 раза при изменении pH от 7.2 (кривая *2*) до 5.5 (кривая *3*). По всей вероятности, образование водородных связей затрудняет интерполиэлектролитный обмен и способствует межмолекулярной агрегации в слабо кислых средах (рис. 3, кривая *4*), вызывая фазовое разделение даже в системах с заранее сформированными растворимыми НПЭК.

Не исключено, что помимо незаряженных карбоксильных групп вклад в стабилизацию комплекса вносят водородные связи с участием гидроксильных групп и незаряженных вторичных аминогрупп модифицированного хитозана. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты турбидиметрического титрования эквимольных смесей $ПМА_{980}$-аниона и модифицированного хитозана раствором соли при различ-

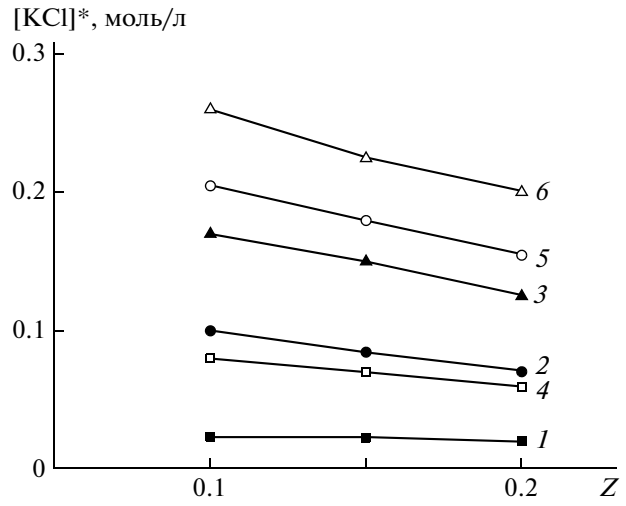


Рис. 6. Зависимость критической концентрации соли [KCl]*, соответствующей началу фазового разделения, от соотношения компонентов $Z = [N_q] : [COOH + COO^-Na^+]$ для смесей раствора модифицированного хитозана с раствором $ПМА_{140}$ (*1*, *4*), $ПМА_{980}$ (*2*, *5*) и $ПМА_{3500}$ (*3*, *6*) при pH 7.2 (*1*–*3*) и 9.0 (*4*–*6*). 0.02 M буфер, содержащий 0.05 M KCl; температура 25°C.

ных значениях pH (рис. 5, кривая *2*). Профиль разрушения комплекса располагается между кривыми, полученными аналогичным образом для эквимольных смесей $ПМА_{980}$-аниона с двумя высоко заряженными кватернизованными полиаминами, а именно поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (**ПЭП**) (рис. 5, кривая *1*) и его гидроксилированным аналогом (**ПЭП-ОН**) (кривая *3*). В опытах использовали образцы ПЭП и ПЭП-ОН степени полимеризации 1600, синтезированные ранее [32]. При фиксированном значении pH (например, pH 6.0, штриховая линия на рис. 5) величины критической концентрации соли резко возрастают при замене ПЭП (кривая *1*) на ПЭП-ОН (кривая *3*), что обусловлено стабилизацией комплекса водородными связями с участием большого числа групп OH [32]. Судя по промежуточным значениям [KCl]** (кривая *2*), комплекс $ПМА_{980}$ с модифицированным хитозаном тоже стабилизирован, хотя и в меньшей степени. По-видимому, более эффективному образованию водородных связей препятствуют жесткость полисахарида и сравнительно невысокая плотность групп OH.

Таким образом, слабо щелочные и нейтральные среды наиболее приемлемы для приготовления растворимых комплексов поликарбоновых анионов и модифицированного хитозана. Полученные таким образом комплексы отвечают критериям поведения растворимых НПЭК. В частности, они претерпевают фазовое разделение, контролируемое соотношением полимерных компонентов и степенью полимеризации цепей (рис. 6), подчиняясь закономерностям, присущим комплексам, содержащим ПСС (рис. 2). Важно, что использование высокомолекулярных ПМА-анионов в качестве партнеров модифицированного хитозана позволяет получать НПЭК, растворимые в физиологических условиях (рис. 6, кривая *3*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lui Q., Dunn E.T., Grandmaison E.W., Goosen M.F.* // Application of Chitin and Chitosan / Ed. by M.F.A. Goosen. Lancaster: Technomic Publ., 1997. P. 3.
2. *Saravanakumar J.H.P.G., Kim K., Kwon I.C.* // Advanced Drug Delivery Revs. 2010. V. 62. № 1. P. 28.
3. *Illum L.* // Pharm. Res. 1998. V. 15. № 9. P. 1326.
4. *Краюхина М.А., Самойлова Н.А., Ямсков И.А.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 9. С. 854.
5. *Ильина А.В., Варламов В.П.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2005. Т. 41. № 1. С. 9.
6. *Mato S., Sun W, Kissel T.* // Advanced Drug Delivery Revs. 2010. V. 62. № 1. P. 127.
7. *Mintzer B.П., Simanek E.E.* // Chem. Revs. 2009. V. 109. № 1. P. 259.
8. *Thanou M., Florea B., Geldorf I., Junginger H.E., Borchard G.* // Biomaterials. 2002. V. 23. № 1. P. 153.
9. *Kean T., Roth S., Thanou M.* // J. Controlled Release. 2005. V. 103. № 3. P. 643.
10. *Strand S.P., Issa M.M., Christensen B.E., Varum K.M., Artursson P.* // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 11. P. 3268.
11. *Sato T., Ishii T., Okahata Y.* // Biomaterials. 2001. V. 22. № 15. P. 2075.
12. *Kweon D.-K., Lim S.-T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. № 10. P. 1784.
13. *Kweon D.-K., Song S.-B., Park* Y.-Y. // Biomaterials. 2003. V. 24. № 9. P. 1595.
14. *Gamzazade A.I., Nasibov S.M.* // Carbohydrate Polymers. 2002. V. 50. № 4. P. 339.
15. *Gamzazade A.I., Nasibov S.M.* // Carbohydrate Polymers. 2002. V. 50. № 4. P. 345.
16. *Drogoz A., David L., Rochas C., Domard A., Delair T.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 22. P. 10950.
17. *Schatz C., Domard A., Viton C., Pichot C., Delair T.* // Biomacromolecules. 2004. V. 5. № 5. P. 1882.
18. *Saether H.V., Holm H.K., Maurstad G., Smidsrod O., Stokke B.T.* // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 74. № 4. P. 813.
19. *Волкова И.Ф., Горшкова М.Ю., Изумрудов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1648.
20. *Izumrudov V.A., Volkova I.F., Gorshkova M.Yu.* // Macromol. Chem. Phys. 2009. V. 211. № 4. P. 379.
21. *Горшкова М.Ю., Волкова И.Ф., Изумрудов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 4. С. 567.
22. *Горшкова М.Ю., Волкова И.Ф., Алексеева С.Г., Молоткова Н.Н., Скорикова Е.Е., Изумрудов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 1. С. 60.

23. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
24. *Boussif O., Lezoualc'h F., Zanta M.A., Mergny M.D., Scherman D., Demeneix B., Behr J.P.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 7297.
25. *Izumrudov V.A., Gorshkova M.Yu., Volkova I.F.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 6. P. 1251.
26. *Izumrudov V.A., Paraschuk V.V., Sybachin A.V.* // J. Drug. Del. Sci. Technol. 2006. V. 16. № 4. P. 267.
27. *Izumrudov V.A., Galaev I.Yu., Mattiasson B.* // Bioseparation. 1999. V. 7. P. 207.
28. *Izumrudov V.A., Kharlampieva E., Sukhishvili S.A.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 22. P. 8400.
29. *Изумрудов В.А., Сыбачин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1849.
30. *Izumrudov V.A., Sukhishvili S.A.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 13. P. 5188.
31. *Изумрудов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 691.
32. *Изумрудов В.А., Жирякова М.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 6. С. 946.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 525–531

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.199.532.135

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЦЕПЕЙ И РЕОЛОГИЮ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2011 г. Н. М. Больбит, Е. А. Дубова, В. Р. Дуфлот, В. А. Чевычелов

Филиал Федерального государственного унитарного предприятия
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"
249033 Обнинск Калужской обл., Киевское ш., 109 км

Поступила в редакцию 27.08.2010 г.
Принята в печать 01.12.2010 г.

Анализ теоретических литературных и собственных экспериментальных данных позволил предположить, что основное отличие полиакрилонитрила, полимеризуемого в эмульсии и в растворе, закладывается на стадии синтеза. Оно, по-видимому, вызвано вымораживанием сегментальной подвижности сильно адсорбированных двумерных цепей, растущих в узком реакционном зазоре латексных полимерно-мономерных частиц, по сравнению с неискаженным спектром времен релаксаций трехмерной сетки зацеплений в объеме полимеризационного раствора. Это предопределяет повышенную концентрацию длинноцепных ветвлений в полиакрилонитриле, образующемся в растворе, и соответственно существенное замедление процессов вязкого течения его концентрированных растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства волокон ПАН, из которых изготавливают углеродные волокна и композиционные материалы, зависят от качества исходного полимера. Надмолекулярная структура, которая формируется в процессе осаждения полимера из прядильного раствора и последующей ориентационной вытяжки, во многом определяет физико-механические свойства волокон. Повышению этих свойств благоприятствуют высокая ММ, узкое ММР ($M_w \sim 10^6$, $M_w/M_n \leq 2$) и линейное строение макромолекул. Высокая ММ полимера создает трудности при прядении в связи с возрастанием абсолютной вязкости растворов. Реологическое поведение концентрированных растворов чувствительно также к содержанию дефектов микроструктуры цепи. Ключевую роль играют топологические ограничения, вызванные разветвленностью цепей, точнее наличием длинноцепных ветвлений [1, 2]. Согласно теоретическим расчетам [2], если длина боковой ветви превышает несколько характерных размеров сетки зацеплений в растворе, рептационное движение макромолекулы практически полностью заморожено, так как характерное время рептации пропорционально экспоненте, в степени которой содержится степень полимеризации боковой ветви. В результате "ничтожная доля точек ветвления (ее нельзя обнаружить стандартными физико-химическими методами) достаточна для полного изменения механических характеристик" [2, с. 263]. Отсюда следует, что именно реометрия может давать информацию о содержании незначительных количеств разветвлений, не фиксирующихся такими методами, как ЯМР- или ИК-спектроскопия.

Традиционно синтез ПАН осуществляется путем гетерофазной (в водных дисперсиях) или гомогенной (в растворе) радикальной полимеризации. Проблема получения высокомолекулярного ПАН успешно решается с помощью радиационного инициирования благодаря возможности проводить процесс при относительно невысоких температурах с любой скоростью инициирования. Радиационная полимеризация в силу статистического характера радиолиза осложняется генерированием на растущих и оборвавшихся цепях срединных макрорадикалов, способных инициировать рост боковых ветвей. В свою очередь при полимеризации АН с использованием термохимического инициирования, например азо- или перекисными инициаторами, нижний предел температуры ограничивается температурой разложения инициатора и составляет ~60°C, что достаточно для протекания нежелательных актов образования разветвленных цепочек. Впрочем, известны и низкотемпературные инициаторы, которые можно применять и при 25–35°C [3]. Таким образом, нарушение регулярности микроструктуры цепей в виде длинноцепных ветвлений в принципе может иметь место как при радиаци-

E-mail: dubova@pochta.ru (Дубова Екатерина Александровна).

Таблица 1. Условия синтеза образцов ПАН

Образец	Среда	Инициатор	c^*, мас. %			T, °C	D', Гр/с	Ψ, %
			АН	инициатор	эмульгатор			
ПАН-1	Эмульсия	γ-излучение	8.5	–	0.2	22	0.072	96
ПАН-2	»	»	8.5	–	0.2	22	0.072	77
ПАН-3	»	»	8.5	–	0.2	22	0.072	41
ПАН-4	»	»	8.5	–	0.2	22	0.072	25
ПАН-5	»	Irgacure-651 в АН	8.5	0.085	0.2	22	–	83
ПАН-6	»	ПК	8.5	0.1	0.2	55	–	86
ПАН-7	ДМСО	γ-излучение	20	–	–	50	0.011	65
ПАН-8	»	»	20	–	–	50	0.011	34
ПАН-9	»	ДАК	20	0.01	–	60	–	24

Примечание. T – температура полимеризации, Ψ – конверсия, D' – мощность дозы.
* Концентрации, отнесенные ко всему объему реакционной системы.

онном, так и при вещественном инициировании. Однако реализация этих возможностей зависит от присущих каждому варианту полимеризационного процесса топохимических особенностей элементарных реакций, скорость которых чувствительна к конформационному состоянию и подвижности материальных цепей. Ранее нам удалось установить механизм радиационной эмульсионной полимеризации АН и определить скорость внутри- и межфазных элементарных реакций в воде и ПМЧ в квазистационарных условиях [4]. Это позволило показать, каким образом растворимость АН в воде и нерастворимость ПАН в воде и в своем мономере управляют всей топохимией процесса. Однако ряд моментов, связанных с влиянием морфологии ПМЧ на скорость некоторых элементарных реакций, не был проанализирован. Данный аспект представляется тем более актуальным, что мы обнаружили неординарный эффект, заключающийся в значительном различии между реологическим поведением растворов ПАН с одинаковой ММ, полученных эмульсионной полимеризацией (**ЭП**) и полимеризацией в растворе (**РП**).

Цель настоящей работы – найти объяснение этому эффекту, которое следует искать путем установления взаимосвязи между особенностями механизмов полимеризации АН в обоих способах проведения процесса и микроструктурой образующихся макромолекул. Прикладное значение работы связано с перспективой использования полученного знания для выбора из ряда известных способов синтеза оптимального с точки зрения сочетания низкой вязкости прядильных растворов и приемлемых параметров ММР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание методики приготовления эмульсионных мономерных систем на основе АН, воды и анионогенного эмульгатора Е-30 и проведения полимеризации методом радиационной эмульсионной полимеризации (ПАН-1–ПАН-4) содержится в работе [4]. Инициирование в двух других эмульсионных образцах осуществляли фотохимическим способом с использованием фотоинициатора “Irgacure-651” и УФ-излучения ксеноновой лампы ДКсШ-150 (ПАН-5), термохимическим способом с применением персульфата калия (ПАН-6). Образцы ПАН-7–ПАН-9 синтезировали полимеризацией АН в растворах ДМСО с помощью γ-излучения или инициатора ДАК по методике [4]. Условия синтеза образцов ПАН-1–ПАН-9 представлены в табл. 1. В структурных экспериментах для сравнения использовали образец ПАН, заявленный фирмой “Aldrich” как линейный атактический полимер.

Полимеры, полученные эмульсионной полимеризацией, после остановки процесса коагулировали разбавлением водой. Для ГПХ- и ЯМР-анализов образцы ПАН дополнительно растворяли в ДМФА, высаживали в изопропанол. Полимеры, полученные полимеризацией в растворе, выделяли двукратным переосаждением в изопропанол из разбавленных растворов. Осадок полимера промывали ацетоном, затем сушили на воздухе и в вакууме.

Молекулярно-массовые характеристики ПАН определяли методом ГПХ по полистирольным стандартам с помощью жидкостного хроматографа фирмы “Waters”, снабженного тремя хроматографическими колонками высокого разрешения HR4, HR5 и HR6, заполненными полистирольным гелем, в ДМФА с добавкой 0.05 моль/л LiBr при 65°C со скоростью потока 0.8 мл/мин. Для

Таблица 2. Молекулярно-массовые и реологические характеристики растворов ПАН

Образец	[η], дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	η_0, Па с	η_0^*, Па с	θ_R, с	G_R, Па
ПАН-1	5.1	701	2.9	13	44	0.05	277
ПАН-2	4.4	760	1.9	7	19	0.02	329
ПАН-3	5.2	844	1.7	10	20	0.04	250
ПАН-4	4.5	759	1.9	19	48	0.12	166
ПАН-5	3.65	538	2.3	4.5	37	0.01	453
ПАН-6	5.1	633	2.9	12	60	0.06	199
ПАН-7	8.3	1030	1.5	170	170	0.81	207
ПАН-8	7.6	896	1.5	142	230	0.90	157
ПАН-9	6.5	810	1.8	93	190	0.65	144

перечета ММ от ПС к ПАН использовали значения факторов $Q_n = M_n(\text{ПАН})/M_n(\text{ПС})$ и $Q_w = M_w(\text{ПАН})/M_w(\text{ПС})$, равные $Q_n \approx Q_w \approx 0.35 \pm 0.05$. Метод расчета параметров молекулярно-массового распределения ПАН подробно описан в работе [4]. Результаты приведены в табл. 2. Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелоде в ДМФА с добавкой 0.05 моль/л LiBr при 65°C (табл. 2).

Реологические испытания 5%-ных растворов образцов ПАН в ДМСО при 25°C проводили на реометре "RheoStress 1" фирмы "Haake" (Германия) с использованием измерительной системы конус–плоскость. При этом регистрировали кривые течения – зависимости вязкости η от напряжения сдвига γ (рис. 1а), из которых определяли максимальную ньютоновскую вязкость η_0, время структурной релаксации $\theta_R = 1/\gamma_{1/2}$ (при $\gamma_{1/2}$ $\eta = \eta_0/2$), а также равновесный модуль сдвига G_R из соотношения $\eta_0 = G_R\theta_R$. На основании первичных данных строили обобщенную кривую в координатах $\lg(\eta/\eta_0) = f(\gamma\theta_R)$ (рис. 1б) [5]. При неизменной концентрации растворов (5 мас. %), согласно справедливому для гибкоцепных полимеров закону Бюхе $\eta \sim M_w^{3.4}$ [6], значения η_{0i} при сравнении следует приводить к одной средней молекулярной массе. Мы выбрали $M_w = 10^6$ – наибольшее значение в серии (табл. 2): $\eta_{0i}^* = \eta_{0i}(10^6/M_{wi})^{3.4}$.

Степень разветвленности оценивали методом ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{1}H в ДМСО-d_6 с помощью спектрометров "Bruker Avance^{TM} 600" (рабочая частота 600.22 и 150.93 МГц по ^{1}H и ^{13}C соответственно) и "Bruker AMX 400" (рабочая частота 400.13 и 100.31 МГц по ^{1}H и ^{13}C). При определении интенсивности в спектрах ЯМР ^{13}C использовали задержки между импульсами 15 и 60 с. Относительную интенсивность нитрильного, метиленового и метинового атомов углерода, а также метиленового и метинового протонов ПАН вычисляли по соотношению площадей соответствующих сигналов; интенсивность нитрильного атома углерода

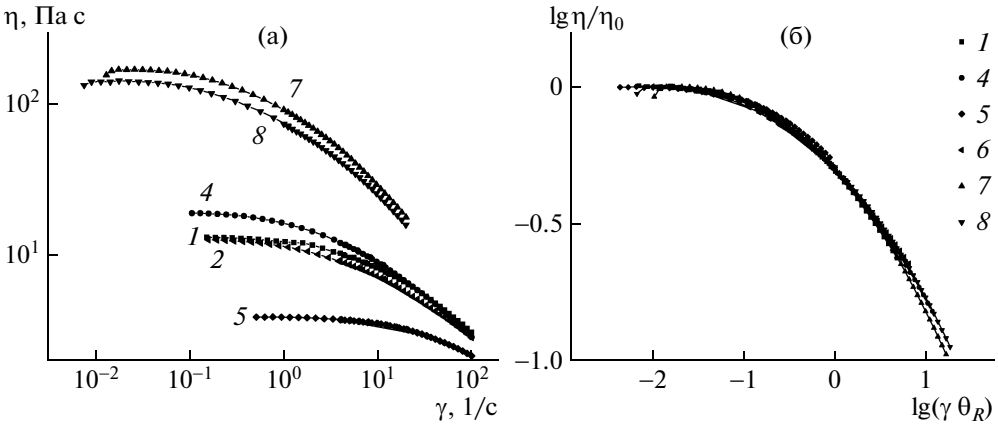


Рис. 1. Кривые течения (а) и обобщенные кривые (б) растворов ПАН в ДМСО. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Таблица 3. Относительная интенсивность атомов углерода и водорода на спектрах ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{1}H

Образец	ЯМР ^{13}C			ЯМР ^{1}H	
	CN (120 м.д.)	CH_2 (33 м.д.)	CH (28 м.д.)	CH_2 (2.1 м.д.)	CH (3.1 м.д.)
"Aldrich"	1.00	1.02	1.06	1.00	0.50
ПАН-3	1.00	1.00	1.03	1.00	0.48
ПАН-6	1.00	1.02	1.08	–	–
ПАН-8	1.00	1.00	0.96	1.00	0.50
ПАН-9	1.00	0.97	0.99	–	–

Таблица 4. Степень тактичности и параметры кристаллической структуры образцов ПАН

Образец	*I* (mm), %	*H* (mr), %	*S* (rr), %	α, %	D_{100}, нм	d_{100}, нм
"Aldrich"	24	52	24	–	–	–
ПАН-3	28	50	23	44	2.6	0.53
ПАН-5	–	–	–	44	2.6	0.53
ПАН-6	25	49	27	–	–	–
ПАН-7	24	50	26	–	–	–
ПАН-8	27	49	25	37	3.2	0.52
ПАН-9	24	50	27	–	–	–

и метиленового протона принимали за единицу. Результаты представлены в табл. 3.

Стереорегулярность макромолекул определяли методом ЯМР ^{13}C на основе спектра наиболее разрешенного в данных условиях углерода метиленовой группы. Первый пик сигнала этого углерода с хим. сдвигом 32.42 м.д. соответствует изотактической последовательности (mm), второй пик с хим. сдвигом 33.30 м.д. – гетеротактической (mr), а третий с хим. сдвигом 34.20 м.д. – синдиотактической (rr) [7]. Соответствующие степени тактичности *I*, *H*, *S* макромолекул ПАН приведены в табл. 4.

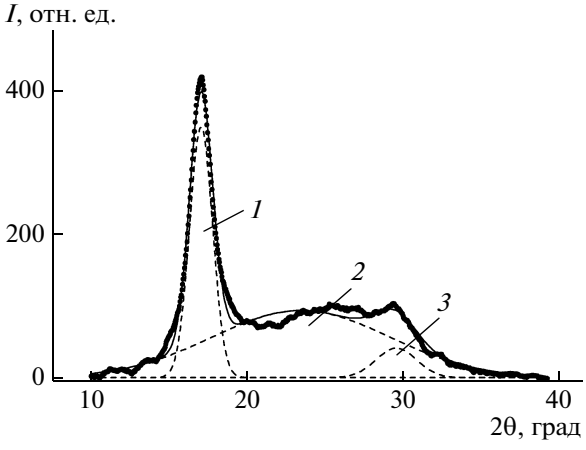


Рис. 2. Дифрактограмма реакторного порошка ПАН-8: *1*, *3* – кристаллическая структура, *2* – аморфная.

Степень кристалличности α порошков ПАН определяли из широкоугловых диаграмм рентгеновского рассеяния, полученных на установке ДРОН-3М на CuK_α-излучении. Наиболее сильный экваториальный рефлекс фиксировался при $2\theta = 16.9°$ (рефлекс 100 псевдогексагональной решетки) и 29.5° (рефлекс 110) [8]. Второй рефлекс не всегда удавалось выделить из аморфного гало. Средний размер кристаллических областей когерентного рассеяния D_{100} рассчитывали по интегральной ширине рефлекса 100, а межплоскостное расстояние d_{100} – по его угловому положению. Типичная дифрактограмма представлена на рис. 2, а параметры кристаллической структуры – в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы ПАН, приведенные в табл. 1, подразделяются на две группы – полученные эмульсионной полимеризацией (ПАН-1–ПАН-6) и в растворе (ПАН-7–ПАН-9). При тщательном сравнении результатов изучения микроструктуры полимеров существенных различий между ними обнаружить не удалось.

Микроструктура цепей ПАН находится в сложной взаимосвязи с упаковкой цепей в блоке и кристалличностью синтезированных порошков. Благодаря ранней работе Stephani [9] утвердилось мнение, что только синдиотактические

последовательности составляют кристаллиты ПАН. В дальнейшем эта модель вступила в противоречие с новыми экспериментальными фактами. Например, в порошках ПАН, синтезированных в каналах мочевины методом твердофазной радиационной полимеризации, рентгеновская степень кристалличности не зависит от доли изотактичности цепей в интервале $I \approx 25$–85% [10]. В атактических образцах ПАН, полученных радикальной полимеризацией, с близким содержанием изо- и синдиотактических последовательностей также регистрировали значительную долю кристаллической фазы [11]. Соответствующая модель, снимающая указанные противоречия, в которой синдиотактические и изотактические единицы включены в одну кристаллическую решетку, представлена в работе [12].

В ЯМР-спектрах ПАН в пределах чувствительности метода метильный атом углерода (хим. сдвиг до 20 м.д.) не регистрируется, что свидетельствует об отсутствии большой концентрации короткоцепных ветвлений, несущих концевые метильные группы. Данные табл. 3 указывают на то, что относительная интенсивность метиленового и метинового углерода, а также метинового водорода почти не отличается от теоретических значений для линейных образцов. Таким образом, в пределах погрешности интегрирования ЯМР-спектров, которая составляет 5%, в исследуемых образцах ПАН центры разветвления достоверно определить нельзя. Из данных табл. 4 следует, что все образцы атактичны, так как значения I и S колеблются в одинаковых пределах 24–28%. Не наблюдается заметных различий и между их кристаллографическими характеристиками (табл. 4).

Известно, что гидродинамические объемы изолированных макромолекул с одинаковой массой M ($V_м = [\eta]M$) для линейных и разветвленных макромолекул отличаются [13]. Данные для характеристической вязкости нефракционированных образцов ПАН (табл. 2) описываются уравнением Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = KM^a$ с параметрами $a = 0.79$ [4] и $K = (1.25 \pm 0.15) \times 10^{-4}$, в котором использовали величину M_η образцов. Это означает, что гидродинамическое поведение макромолекул ПАН-1–ПАН-9 в разбавленных растворах одинаково, т.е. по степени разветвленности они статистически неразличимы. Аналогичный вывод следует из того факта, что кривые течения концентрированных растворов всех полимеров в обобщенных координатах совпадают (рис. 1б). Такое поведение свойственно химически однотипным полимерам, не имеющим существенных отличий в микроструктуре макромолекул.

В то же время вязкостные показатели образцов кардинально отличаются (табл. 2). Несмотря на

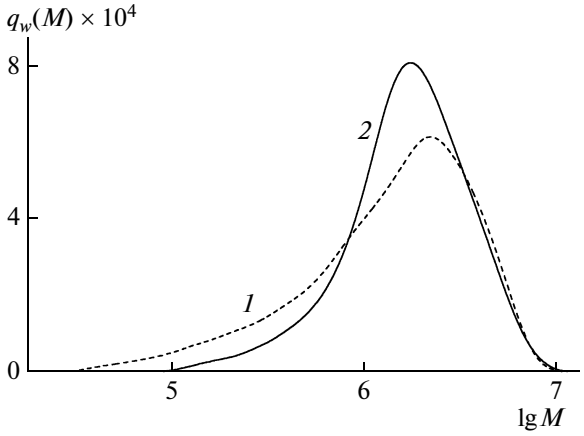


Рис. 3. ММР образцов ПАН-1 (*1*) и ПАН-8 (*2*), полученных эмульсионной полимеризацией и полимеризацией в растворе соответственно.

заметный разброс значений приведенной вязкости η_0^* в пределах каждой серии, несомненно, что мы имеем дело с двумя разнородными группами, которым присущи сильно различающиеся средние значения $\left\langle \eta_0^* \right\rangle_{\text{ЭП}} \approx 40 \pm 10$ Па с (ПАН-1–ПАН-6) и $\left\langle \eta_0^* \right\rangle_{\text{РП}} \approx 200 \pm 20$ Па с (ПАН-7–ПАН-9). Кроме того, обе группы характеризуются разноуровневыми временами структурной релаксации Θ_R: так, для образцов ПАН-1–ПАН-6 значение Θ_R варьируется в интервале 0.01–0.10 с, в то время как для образцов ПАН-7–ПАН-9 параметр $\Theta_R \sim 1$ с (табл. 2). Заметим, что определенные из кривых течения значения Θ_R зависят от ММ и нуждаются в коррекции, как и η_0. Но и без коррекции разрыв между величинами Θ_R для этих полимеров слишком велик, чтобы не увидеть его качественного подобия и, по-видимому, "генетической" связи с соотношением $\left\langle \eta_0^* \right\rangle_{\text{РП}} \Big/ \left\langle \eta_0^* \right\rangle_{\text{ЭП}} \approx 5$. К такому разрыву не могут привести тонкие эффекты ММР. Кумулятивные ММР полимеров представляют собой унимодальные кривые (рис. 3), которые в случае ПАН, полученного эмульсионной полимеризацией, не содержат даже плохо разрешенных сателлитных максимумов, возможность которых предсказывает теория гетерофазных процессов полимеризации [1]. Вклада реакции взаимного обрыва растущих макрорадикалов в водной фазе недостаточно для оформления низкомолекулярного пика из-за малой величины его массовой доли (~30%) и ММ материальных цепей, закончивших рост в воде [4]. В результате образцы ПАН-1–ПАН-6 отличаются повышенной степенью полидисперсности ($M_w/M_n = 1.7$–2.9) за счет наличия низкомолекулярной фракции по сравнению с образцами ПАН-7–ПАН-9

(M_w/M_n = 1.5–1.8) (табл. 2). Благодаря большому значению степенного показателя в выражении Бюхе [6] абсолютная вязкость концентрированного раствора мало чувствительна к присутствию в ММР низкомолекулярной фракции.

Используя представления De Gennes [2], мы считаем, что основная причина различий в реологическом поведении концентрированных растворов полимеров, полученных разными способами, кроется в присутствии не регистрируемых современными методами микроконцентраций длинноцепных ветвлений. Источником их дефицита в образцах, полученных эмульсионной полимеризацией, по сравнению с образцами, синтезированными полимеризацией в растворе, служит обедненный конформационный набор состояний растущих цепей в ПМЧ по сравнению с раствором, что отражается на вероятностях некоторых элементарных реакций, приводящих к ветвлению. В процессе полимеризации АН в растворе ДМСО (20 мас. %) гибкоцепные макромолекулы ПАН при небольшой конверсии пребывают в состоянии набухших трехмерных клубков. По мере нарастания конверсии цепи взаимно перепутываются, формируя флуктуационную сетку зацеплений. Поскольку в наших экспериментах предельная конверсия была 65%, концентрация полимера в растворе не превышала 13 мас. %. За счет узлов зацеплений подвижность цепей снижается по сравнению с разбавленным раствором, что сказывается на скорости обрыва макрорадикалов, но почти не влияет на скорости роста и передачи цепи на полимер. Две последние реакции определяют вероятность формирования длинноцепных ветвей, а в случае радиационного инициирования к ним добавляется генерирование срединных макрорадикалов на образовавшемся полимере.

В эмульсионной полимеризации цепи начинают свой рост в водной фазе, сворачиваются на себя в виде компактных несущих радикал наноглобул диаметром 3–5 нм, захватываются ПМЧ, дорастают в них и обрываются сорбированными из воды новыми радикальными наноглобулами [4]. ПМЧ в случае АН представляют собой эмульгированные глобулы диаметром 50–100 нм, содержащие ядро из блочного ПАН, тонкий слой (0.5–2.0 нм) слабо адсорбированного АН и оболочку из эмульгатора [4]. Согласно электронно-микроскопическим данным работы [14], ПМЧ полиакрилонитрила имеют фрактальную поверхность и несферическую форму. При рассмотрении конформационного состояния растущих в ПМЧ цепей можно использовать модель поведения гибких цепей в условиях ограниченного объема на поверхности адсорбента при наличии энергии связи с поверхностью U [15–17]. Теория предсказывает, что энергетический параметр $\varepsilon = U/kT$ имеет критическое значение $\varepsilon_{кр} \approx 0.5–0.8$, выше которого термодинамически устойчивым является такое состояние двумерного клубка, при котором цепи укладываются на поверхности без самопересечений. В нашем случае преобладают когезионные силы притяжения между макромолекулами. Согласно работе [18], энергия когезии ПАН $U_{ког}$ входит в выражение для энергии активации ($Q_\beta \approx$ $\approx$ 110 кДж/моль) его сегментальной подвижности $Q_\beta \approx (0.3 \pm 0.05)U_{ког}s + B$, где $s_{ПАН} = 9$ – размер статистического сегмента Куна, $B \approx 10 \pm 5$ кДж/моль – потенциальный барьер внутреннего вращения. В результате расчета получим $U_{ког}$ = 38 кДж/моль и $\varepsilon_{ког} \approx 15$. Соотношение $\varepsilon_{ког} \gg \varepsilon_{кр}$ соответствует случаю сильной адсорбции в рассматриваемой модели и приводит к полному связыванию цепи с поверхностью, т.е. доля связанных с поверхностью звеньев близка к единице. В конкуренции между звеньями ПАН и молекулами АН за место на поверхности ядра побеждают первые, что способствует частичному или полному разворачиванию радикальной наноглобулы и вытеснению молекул мономера в реакционный зазор между адсорбирующей стенкой и эмульгирующей оболочкой. Как показано в работе [19], в течение полимеризации АН в ПМЧ полимерные цепи осаждаются и кристаллизуются непосредственно после их образования, формируя агрегаты нанокристаллитов (табл. 4). В случае растворной полимеризации кристаллизация ПАН происходит только в результате высаживания ПАН из раствора.

Сказанное выше делает обоснованным тезис о том, что цепь, растущая в ограниченном реакционном зазоре ПМЧ, буквально распластывается на поверхности ядра ПМЧ. Снижение энтропии цепи сопровождается вымораживанием сегментальной подвижности. В результате акты передачи кинетической цепи на полимер и присоединения молекулы мономера к срединному макрорадикалу, требующие согласованного движения участников, оказываются подавленными, что делает ничтожно малой вероятность ветвления. В радиационном варианте основная масса ПАН сосредоточена в сердцевине ПМЧ, где вообще нет мономера, поэтому генерируемые там макрорадикалы инертны в реакции инициирования разветвлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет утверждать, что фундаментальное отличие полимеров ПАН, заполимеризованных в эмульсии и в растворе, на “генетическом” уровне связано с вымораживанием сегментальной подвижности в спектре времен релаксации сильно адсорбированных двумерных цепей, растущих в узком реакционном зазоре ПМЧ. Подобная деформация релаксационного спектра отсутствует применительно к

подвижности трехмерной сетки зацеплений в объеме полимеризационного раствора. Такое различие предопределяет повышенную концентрацию длинноцепных ветвлений при полимеризации в растворе и вследствие этого существенное замедление процессов вязкого течения растворов таких полимеров. На основании результатов работы можно предположить, что наилучшие возможности для получения качественных волокон на основе ПАН предоставляет радиационно-инициированная эмульсионная полимеризация АН.

Авторы выражают благодарность А.С. Перегудову за проведение ЯМР-спектроскопии и Н.И. Кузьмину за предоставленную возможность реологических испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965.
2. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица. М.: Мир, 1982.
3. *Lyoo W.S., Ghim H.D., Yoon W.S., Lee J., Lee H.S., Ji B.C.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 647.
4. *Больбит Н.М., Дубова Е.А., Дуфлот В.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 7. С. 1180.
5. *Виноградов Ю.А.* // Хим. волокна. 2006. № 2. С. 39.
6. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров / Пер. с англ. под ред. В.Е. Гуля. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. *Matsuzaki K., Uryu T., Asakura T.* NMR Spectroscopy and Stereoregularity of Polymers. Tokyo: Kerger and Japan Scientific Societies, 1996.
8. *Зубов Ю.А., Пакшвер Э.А., Селихова В.И., Поляков Д.К., Кукушкин Н.А., Щирец В.С., Поликарпов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 2015.
9. *Stephani R., Chevreton M., Garnier M., Eyraud C.* // C.r. Acad. Sci. 1960. V. 251. № 20. P. 2174.
10. *Minagawa M., Taira T., Yabuta Y., Nozaki K., Yoshii F.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 11. P. 3679.
11. *Minagawa M., Yamada H., Yamaguchi K., Yoshii F.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 2. P. 503.
12. *Hobson R.J., Windle A.H.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 6903.
13. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
14. *Boguslavsky L., Baruch S., Margel S.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 289. P. 71.
15. *Скворцов А.М., Бирштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. С. 2479.
16. *Горбунов А.А., Скворцов А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
17. *Скворцов А.М., Горбунов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2521.
18. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
19. *Landfester K., Antonietti M.* // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. P. 1857.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 532–538

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:536.6

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2011 г. М. А. Мацько, М. П. Ванина, Л. Г. Ечевская, В. А. Захаров

Учреждение Российской академии наук

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Сибирское отделение РАН

630090 Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 27.04.2010 г.
Принята в печать 28.08.2010 г.

Методом термического фракционирования с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии изучена композиционная неоднородность сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на нанесенных катализаторах различного типа: титанмагниевом катализаторе состава $TiCl_4/MgCl_2$ и цирконоценовом катализаторе состава $SiO_2(MAO)/Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$. На основании данных о температурах отдельных пиков на кривых термического фракционирования определена толщина ламелей, которые состоят из макромолекул с определенной разветвленностью. Показано, что сополимер, синтезированный на цирконоценовом катализаторе, имеет более узкий интервал плавления и не содержит крупных ламелей, состоящих из молекул с низкой разветвленностью. С использованием коэффициента распределения по толщинам ламелей показано более однородное распределение сомономера в сополимере, полученном на цирконоценовом катализаторе, по сравнению с ТМК. Для сополимеров, полученных на титанмагниевом катализаторе, композиционная неоднородность увеличивается с повышением содержания гексена-1.

Сополимеры этилена с α-олефинами находят все более широкое практическое применение. Их физико-механические и реологические свойства определяются молекулярной и надмолекулярной структурой полимеров, которая зависит от молекулярно-массовых характеристик, содержания сомономера, а также от однородности распределения разветвлений для полимерных цепей с различной ММ (композиционной неоднородности). Для характеристики композиционной неоднородности сополимеров обычно используется метод фракционирования сополимеров путем элюирования при ступенчатом повышении температуры (**TREF**) [1, 2] или метод ступенчатой кристаллизации из раствора (**Crystaf**) [2, 3]. В основе этих методов лежит разделение полимерных молекул с разной степенью разветвленности вследствие их различной растворимости при разной температуре. Согласно литературным данным [2, 4–7], полученным с использованием различных методов (TREF, Crystaf), сополимеры, получаемые на полицентровых нанесенных титанмагниевых катализаторах (**ТМК**), композиционно неоднородны. В отличие от них сополимеры, полученные на одноцентровых цирконоценовых катализаторах, имеют более однородное распределение разветвлений [4, 5, 8].

В последнее десятилетие получил распространение метод термического фракционирования (**ТФ**) полимеров с применением ДСК (метод SSA в англоязычной литературе), который основан на многократном отжиге и охлаждении полимера, в результате чего выделяются группы кристаллов, состоящих из макромолекул с одинаковой разветвленностью и одинаковыми размерами кристаллической ячейки (толщиной ламелей кристалла) [9–12].

Метод термического фракционирования имеет ряд особенностей, поскольку при расчете распределения разветвлений анализируется только кристаллическая часть полимера [12]. Это означает, что в образцах полукристаллических полимеров с низкой кристалличностью анализируется только небольшая часть образца. Другое важное отличие заключается в том, что при термическом фракционировании полимерные цепи никогда физически не разделяются, поэтому методика восприимчива к линейным полимерным цепям или их фрагментам (метиленовым последовательностям), которые могут кристаллизоваться. Таким образом, метод ТФ одинаково чувствителен к присутствию как внутри-, так и межмолекулярной неоднородности распределения разветв-

E-mail: matsko@catalysis.ru (Мацько Михаил Александрович).

лений [12]. В случае методов TREF и Crystaf данные о составе полимерных молекул получают после перехода полимера в раствор. Эти методы характеризуют весь полимер, и они более восприимчивы к межмолекулярной неоднородности полимерных цепей. В ряде работ [8, 12–15] приведены результаты сравнительного исследования композиционной неоднородности сополимеров этилена с α-олефинами методами ТФ и TREF. Показано, что результаты методов сопоставимы между собой в отношении степени разветвленности отдельных фракций и характера распределения сомономера. В то же время метод ТФ требует меньших затрат времени и позволяет исключить использование растворителя и сложных установок для фракционирования полимера. Авторы работ [12–15] полагают, что метод ТФ может эффективно использоваться для характеристики распределения разветвлений в сополимерах этилена различного состава.

В литературе метод ТФ в основном применяли для анализа и сравнения промышленных образцов сополимеров этилена с α-олефинами [13, 14, 16–19], как правило, без описания используемых каталитических систем или условий полимеризации. Это не позволяет проследить влияние состава каталитической системы и условий полимеризации на характер распределения разветвлений в сополимерах. В ряде работ, посвященных исследованию сополимеров методом ТФ, имеются сведения о составе катализаторов и условиях полимеризации [8, 20–22], однако они касаются преимущественно металлоценовых катализаторов и ограниченного числа катализаторов Циглера–Натта.

В работе [21] методом ТФ исследован широкий ряд сополимеров, полученных на гомогенных цирконоценовых катализаторах состава L_2ZrCl_2/МАО (L – циклопентадиенил, *i*-пропилциклопентадиенил, инденил; **МАО** – полиметилалюмоксан) и нанесенном катализаторе $L_2ZrCl_2/MgCl_2$. Показано, что состав лиганда в комплексе L_2ZrCl_2 существенно влияет на композиционную неоднородность этилен-гексеновых сополимеров. Сополимеры с самым узким распределением разветвлений получены на гомогенном катализаторе Cp_2ZrCl_2/МАО. Нанесение цирконоценовых соединений на $MgCl_2$ приводит к увеличению неоднородности сополимеров.

В работе [22] методом ТФ исследованы этилен-гексеновые сополимеры, синтезированные на нанесенном катализаторе сложного состава, содержащем два активных компонента – цирконоцен и тетрахлорид титана, нанесенные на силикагель, модифицированный оксидом магния. Показано, что сополимеры неоднородны по составу, причем характер распределения разветвлений зависит от соотношения МАО : Zr.

В работе [20] методом ТФ были исследованы сополимеры этилена с гексеном-1, полученные на нанесенном цирконоценовом катализаторе состава $MgCl_2(THF)_2$/МАО/Cp_2ZrCl_2/МаО и ванадий-содержащем катализаторе циглеровского типа состава $MgCl_2(THF)_2/VCl_4/Et_2AlCl$. Показано, что сополимеры, синтезированные на нанесенном металлоценовом катализаторе неоднородны по составу, однако они более однородны, чем сополимеры, полученные на катализаторе циглеровского типа. Данные по изучению методом ТФ композиционной неоднородности сополимеров этилена с α-олефинами, полученных на наиболее широко используемых нанесенных титанмагниевых катализаторах с описанием их состава и условий полимеризации в литературе отсутствуют.

В данной работе приводятся результаты изучения методом ТФ композиционной неоднородности этилен-гексеновых сополимеров, синтезированных на нанесенных катализаторах различного типа: титанмагниевом катализаторе состава $TiCl_4/MgCl_2$ и цирконоценовом катализаторе состава SiO_2(МАО)/$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанмагниевый катализатор (3.5 мас. % Ti) синтезировали согласно [23, 24] нанесением $TiCl_4$ на высокодисперсный хлорид магния со средним размером частиц 10 мкм и узким распределением частиц по размеру.

Нанесенный цирконоценовый катализатор SiO_2(МАО)/$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ готовили с использованием в качестве носителя силикагеля Davison 952. Носитель, высушенный в вакууме при 400°C, обрабатывали толуольным раствором МАО (“Witco”, Германия) при комнатной температуре из расчета $[Al_{МАО}]/[SiOH] = 15$. Носитель промывали толуолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Полученный таким образом носитель SiO_2(МАО) обрабатывали дозированным количеством толуольного раствора $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$. Полученный катализатор, высушенный в вакууме, содержал 15 мас. % Al и 0.15 мас. % Zr.

Полимеризацию этилена и сополимеризацию этилена с гексеном-1 на ТМК проводили в стальном автоклаве объемом 0.8 л в гептане при постоянном давлении этилена 2 бар и давлении водорода 0.25 бар при 80°C. Концентрация катализатора 0.04 г/л. В качестве сокатализатора использовали триизобутилалюминий (**ТИБА**) с концентрацией 6 ммоль/л.

Сополимеризацию этилена с гексеном-1 на цирконоценовом катализаторе проводили в стальном автоклаве объемом 0.5 л в гептане при постоянном давлении этилена 5 бар при 80°C в

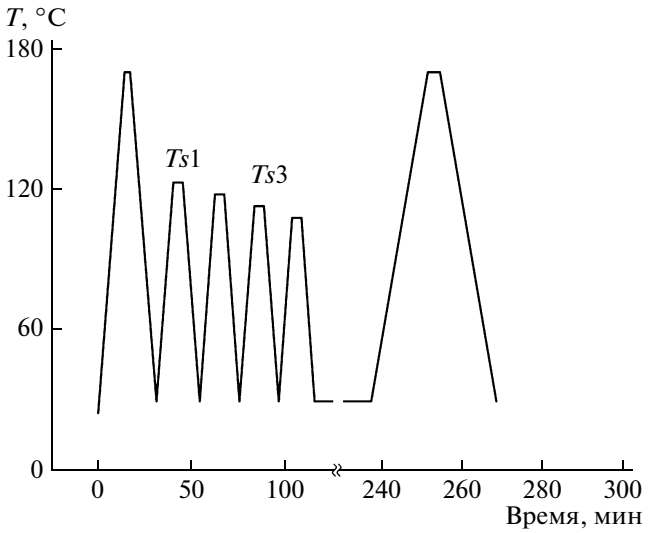


Рис. 1. Температурная программа термического фракционирования полимеров методом ДСК.

присутствии ТИБА. Концентрация катализатора 0.25 г/л, концентрация ТИБА составляла 3.5 ммоль/л.

Для получения сополимеров однородного состава время полимеризации и выход сополимеров на ТМК и цирконоценовом катализаторе подбирали так, чтобы снижение концентрации гексена-1 в автоклаве не превышало 10 мас. %.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров измеряли на высокотемпературном гель-хроматографе "Waters 150C" при температуре 140°C в 1,2,4-трихлорбензоле при потоке 1 мл/мин. Анализ проводится с использованием четырех колонок TSK (GMHXL-HT, "Tosoh Corp."). Для калибровки прибора использовались полиэтиленовые и полистирольные стандарты с узким ММР.

Содержание сомономера в сополимере определяли методом ИК-спектроскопии согласно [25] на приборе "Shimadzu FTIR 8400S".

Анализ полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили на приборе ДСК 204 F1 ("Netzsch", Германия) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83 в атмосфере аргона (скорость потока 30 мл/мин) в закрытых алюминиевых тиглях объемом 25 мкл. Калибровку прибора осуществляли согласно работам [26, 27] по стандартным образцам – индию и цинку ("Aldrich"). Съемка образца осуществлялась по программе плавление–кристаллизация–плавление в температурном интервале 25–180°C со скоростью 10°C/мин. Температуру ($T_{пл}$) и энтальпию плавления ($\Delta H_{пл}$) определяли по данным второго плавления. Степень кристалличности X рассчитывали по формул:

$$X = (\Delta H_{пл}/290) \times 100\% \quad (1)$$

Температурная программа термического фракционирования методом ДСК была подобрана исходя из $T_{пл}$ исследуемых образцов сополимеров с учетом рекомендаций, приведенных в работе [12], и представлена на рис. 1. Из данных конечного плавления определяли температуры максимумов пиков на кривой, рассчитывали долю каждого пика.

Из данных $T_{пл}$ отдельных компонент рассчитывали разветвленность, толщину ламелей, соответствующих отдельным пикам.

Величины разветвленности *SCB* (CH_3/1000 C), соответствующие каждому пику на кривой конечного плавления образца, определяли согласно работе [28]:

$$T_{пл} = -1.84(SCB + 136), \quad (2)$$

где $T_{пл}$ – максимум пика плавления на конечной кривой ДСК (°C).

Для определения толщины ламели использовали формулу Томсона–Гиббса [28]:

$$T_{пл} = T^0_{пл}(1 - 2G_e/\Delta HL_c), \quad (3)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления пика (K) на кривой конечного плавления, $T^0_{пл}$ – равновесная температура плавления бесконечного кристалла (414.5 K), ΔH – энтальпия плавления полностью кристаллического полиэтилена (290×10^6 Дж/м^3), G_e – энергия поверхности кристалла полиэтилена (70×10^{-3} Дж/м$^{-2}$) и L_c – толщина ламели (Å).

Среднеарифметическую (L_n) и среднемассовую (L_w) толщину ламели сополимера, а также значение коэффициента распределения по толщине ламелей (отношение L_w/L_n) рассчитывали по формулам (4) и (5) согласно работам [9, 29]

$$L_n = \Sigma L_i x_i \quad (4)$$

$$L_w = \Sigma L_i^2 x_i / \Sigma L_i x_i, \quad (5)$$

где L_i – толщина ламели, соответствующая i-му пику на кривой ТФ, x_i – доля i-го пика на кривой ТФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены характеристики образцов полимеров, изученных методом ТФ. Сополимеры, полученные на ТМК (табл. 1, опыты 2 и 3), содержат 2.1 и 4.0% мол. гексена и характеризуются достаточно широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 4.0–4.7$). Введение гексена-1 и увеличение его концентрации приводит к снижению молекулярной массы полимера. Сополимер, полученный на нанесенном цирконоценовом катализаторе, характеризуется более

Таблица 1. Характеристика образцов полимеров*

Опыт, №	$[C_6H_{12}]$ в гептане, моль/л	Время опыта, мин	Выход, кг/моль переходного металла	Содержание гексена в полимере, мол. %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	X, %
1	–	60	3200	–	330	4.9	138.1	197.0	67.9
2	0.32	10	2900	2.1	180	4.7	127.7	113.8	39.2
3	0.64	7	2200	4.0	150	4.0	126.1	96.3	33.2
4	0.08	10	18000	2.0	110	2.4	119.0	122.0	42.1

* Полимеры получены на ТМК (опыты 1–3) и на нанесенном цирконоценовом катализаторе (опыт 4).

узким ММР ($M_w/M_n = 2.4$) по сравнению с сополимерами, синтезированными на ТМК.

В табл. 1 представлены также данные ДСК для исследуемых образцов. Для примера на рис. 2 приведены кривые плавления сополимеров этилена с гексеном-1 с близким содержанием гексена, полученных на ТМК и цирконоценовом катализаторе (табл. 1, опыты 2 и 4). Кривые плавления характеризуются одним пиком, положение которого различается в зависимости от типа катализатора. Сополимер, синтезированный на цирконоценовом катализаторе, имеет существенно более низкую температуру плавления, что соответствует литературным данным [18]. На рис. 2 также видно, что для обоих сополимеров форма пика несимметрична и в области низких температур наблюдается плечо.

Предварительно нами была оптимизирована методика ТФ применительно к исследуемым образцам сополимеров. Согласно обзору [12] для выбора оптимальной программы ТФ существует ряд параметров, основными из которых являются: начальная температура отжига образца (T_{S1}), время отжига, разница между предыдущей и последующей температурой отжига (T_{Sn} и T_{Sn+1}), скорость нагревания.

Анализ литературных данных [10, 12, 13, 20] показал, что разница в программах ТФ в основном наблюдается в выборе начальной температуры отжига T_{S1} и скорости конечного нагревания. Нами было проверено влияние скорости конечного нагрева для образца этилен-гексенового сополимера, полученного на ТМК (табл. 1, опыт 2) на качество разрешения кривой ТФ. Найдено, что лучшее разрешение пиков в высокотемпературной области наблюдается при скорости конечного нагрева 5 град/мин. Выбор начальной температуры отжига был сделан на основе $T_{пл}$ исследуемых нами образцов сополимеров. Таким образом, был выбран следующий режим ТФ: нагревание образца до 170°C со скоростью 10 град/мин, выдержка 3 мин, охлаждение до 30°C со скоростью 10 град/мин, затем нагрев до T_{S1} со скоростью 10 град/мин ($T_{S1} = 133$°C для сополимеров, полученного на ТМК, и $T_{S1} = 128$°C для сополимера, полученных на цирконоценовом катализаторе), время отжига при $T_{S1} - 5$ мин, затем снова следовал цикл охлаждение–нагрев со скоростью 10 град/мин до температуры T_{S2} и т.д., при этом выполнялось правило $T_{Sn+1} - T_{Sn} = 5$°C (температура последнего отжига $T_S = 58$°C), после чего проводили конечное нагревание со скоростью 5 град/мин до 170°C (рис. 1).

В результате съемки по методике ТФ для сополимера была получена кривая ДСК, состоящая из нескольких раздельных пиков на кривой плавления (рис. 3, кривая *2*). Для сравнения на этом же рисунке продемонстрирована обычная кривая плавления (*1*) этого же сополимера. Видно, что метод термического фракционирования позволяет разделить кривую ДСК на отдельные пики. Температура максимума каждого пика связана с толщиной ламелей кристалла, которая в свою очередь связана с количеством разветвлений макромолекул его составляющих [12, 13].

На рис. 4 приведены кривые термического фракционирования гомо- и сополимеров с различным содержанием гексена-1, полученных на

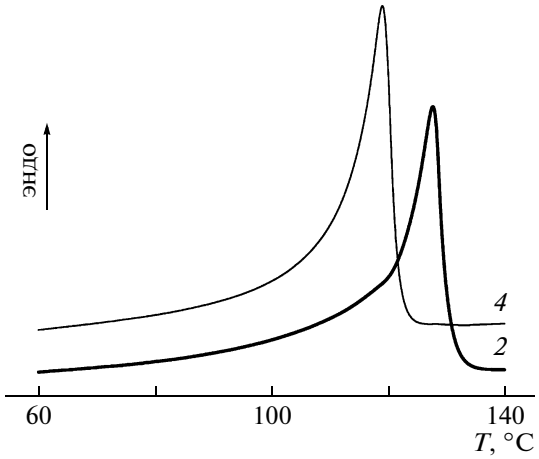


Рис. 2. Кривые плавления сополимеров этилена с гексеном-1 с близким содержанием сомономера (2–2.1 мол. %), полученных на ТМК и нанесенном цирконоценовом катализаторе. Здесь и на рис. 4 и 5 номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

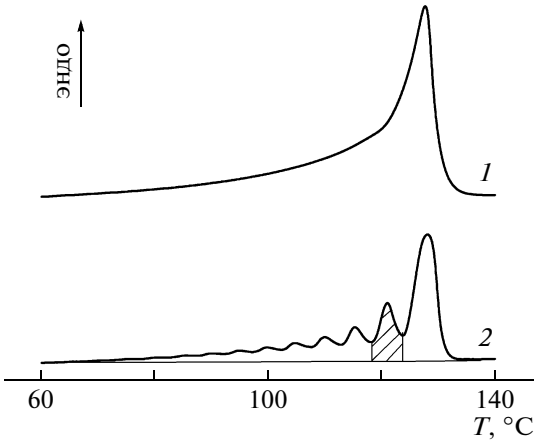


Рис. 3. Кривые ДСК для сополимера этилена с гексеном-1 (табл. 1, опыт 2) при стандартной съемке (*1*) и по методике ТФ (*2*).

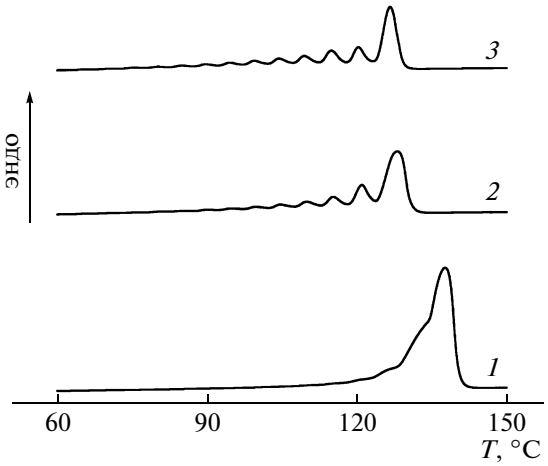


Рис. 4. Кривые ТФ для ПЭ и сополимеров с различным содержанием гексена-1, полученных на ТМК.

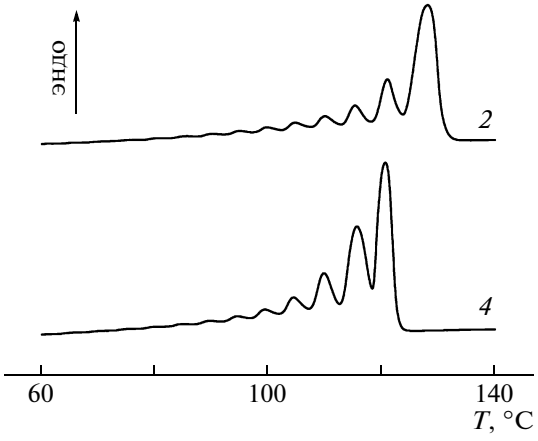


Рис. 5. Кривые ТФ для сополимеров этилена с гексеном-1 с близким содержанием сомономера (2.0–2.1 мол. %), полученных на ТМК и нанесенном цирконоценовом катализаторе.

ТМК (табл. 1, опыты 1–3). Гомополимер имеет один широкий пик с несколькими плечами (кривая *1*). В случае сополимеров (кривые *2* и *3*) высокотемпературный пик (137.7°C) смещается в область более низкой температуры (126.7°C); ширина и вклад высокотемпературного пика уменьшаются. Соответственно увеличиваются количество и интенсивность низкотемпературных сигналов, обусловленных присутствием более разветвленных макромолекул (рис. 4).

На рис. 5 представлены данные, полученные методом ТФ для сополимеров с близким содержанием сомономера, синтезированных на катализаторах различного состава (табл. 1, опыты 2 и 4). При сравнении этих сополимеров наблюдается существенное различие в профиле кривых ТФ. Это проявляется в более узком интервале плавления и более однородном распределении пиков сополимера, полученного на цирконоценовом катализаторе (рис. 5, кривая *4*). В табл. 2 приведены температуры максимумов пиков, доли каждого пика, а также результаты расчета разветвленности и толщины ламелей, соответствующих отдельным пикам, по уравнениям (2) и (3). Для расчета вклада каждой компоненты на кривой ТФ в суммарную кривую считали площадь пика (заштрихованная область на рис. 3) и относили ее к суммарной площади под кривой ТФ. Из данных табл. 2 и на рис. 5 видно, что температура высокотемпературного пика для сополимера, полученного на ТМК (опыт 2), значительно выше, чем для сополимера, полученного на цирконоценовом катализаторе (опыт 4), что выражается в более крупном размере ламелей и более низкой разветвленности макромолекул, соответствующих пику 1 сополимера, полученного на ТМК. Также видно, что различается характер распределения ламелей в сополимерах, полученных на ТМК и цирконоценовом катализаторе: соотношение долей трех высокотемпературных пиков составляет 44.3 : 15.9 : 9.8 (в порядке снижения температуры) и 31.3 : 25.4 : 13.7 соответственно, что свидетельствует о более однородном распределении разветвлений в сополимере, полученном на цирконоценовом катализаторе.

Наличие нескольких пиков на кривой ТФ сополимера, синтезированного на цирконоценовом катализаторе (рис. 5, кривая *4*), может выглядеть достаточно неожиданным результатом, так как считается, что на этих одноцентровых катализаторах образуется сополимер с высокой композиционной однородностью. Наличие нескольких пиков на кривой ТФ можно объяснить двумя причинами.

Во-первых, на нанесенном цирконоценовом катализаторе получен сополимер с более широким ММР (M_w/M_n = 2.4, M_z/M_w = 2.4), чем это должно быть для теоретического значения распределения Флори для однородных активных

Таблица 2. Результаты термического фракционирования сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на ТМК и цирконоценовом катализаторе

Опыт, № (по табл. 1)	Пик, №	Температура пика, °C	Доля фракции, %	*SCB*, CH_3/1000 C	Толщина ламели, Å
2	1	128.0	44.3	4.3	148
	2	121.0	15.9	8.2	98
	3	115.3	9.8	11.3	76
	4	110.0	7.6	14.1	64
	5	104.7	6.0	17.0	54
	6	99.6	4.5	19.8	48
	7	94.8	3.5	22.4	43
	8–14	90.1–63.8	8.4	25.0–39.0	39–26
4	1	120.7	31.3	8.3	96
	2	115.7	25.4	11.0	78
	3	109.9	13.7	14.2	63
	4	104.5	8.9	17.1	54
	5	99.5	6.1	19.8	48
	6	94.5	4.5	22.5	43
	7	89.6	3.1	25.5	39
	8–14	85.4–61.2	7.0	27.5–40.6	36–25

Таблица 3. Данные по распределению ламелей по толщине из результатов термического фракционирования сополимеров этилена с гексеном-1

Опыт, № (по табл. 1)	Катализатор	Содержание гексена-1 в полимере, мол. %	T_{s1}, °C	L_n, Å	L_w, Å	L_w/L_n
2	ТМК	2.1	133	103.3	121.7	1.178
3	ТМК	4.0	133	89.7	108.1	1.206
4	$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/SiO_2$(МАО)	2.0	128	71.2	77.4	1.087

центров ($M_w/M_n = 2$ и $M_z/M_w = 1.5$). Возможно, что в нанесенном катализаторе присутствуют как минимум два типа активных центров, что может приводить к уширению распределения разветвлений.

Во-вторых, наличием в сополимере внутримолекулярной неоднородности распределения сомономера (при наличии в одной и той же молекуле метиленовых последовательностей разной длины). Отдельные пики на кривой ТФ соответствуют плавлению кристаллов с определенной толщиной ламели, которая в свою очередь складывается из определенного числа метиленовых звеньев [12, 14].

Наличие нескольких пиков на кривых ТФ в сополимерах, полученных на гомогенных и нанесенных металлоценовых катализаторах, описано в литературе [12–14, 21]. Авторы предполагают, что причиной является внутримолекулярная неоднородность распределения сомономера.

Можно отметить, что кривые плавления при обычной съемке ДСК сополимеров, синтезированных на ТМК и цирконоценовом катализаторе (рис. 2), характеризуются похожим профилем и отличаются температурами максимумов. Применение методики термического фракционирования приводит к существенно отличающимся кривым плавления (рис. 5).

Для количественной характеристики однородности распределения сомономера по данным ТФ мы использовали подход, описанный в работах [9, 30]. Мы рассчитали среднеарифметическую L_n и среднемассовую L_w толщину ламелей, а также значение L_w/L_n для исследуемых сополимеров (табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что более низкими значениями L_w и L_w/L_n (т.е. более тонкими ламелями и более однородным распределением ламелей) характеризуется сополимер, полученный на цирконоценовом катализаторе. Так, для сополимера, полученного на этом катализаторе, $L_w =$

= 77.4 Å, в то время как в случае ТМК L_w = 121.7 Å. Для сополимера, синтезированного на цирконоценовом катализаторе, характерно более узкое распределение по толщинам ламелей (L_w/L_n = = 1.087), чем на ТМК (L_w/L_n = 1.178).

С ростом содержания сомономера в сополимерах, полученных на ТМК, наблюдается небольшое снижение среднеарифметической толщины ламелей (значения L_n), что приводит к некоторому увеличению коэффициента распределения по толщинам ламелей с ростом содержания сомономера. Это указывает на увеличение неоднородности сополимера с увеличением содержания гексена.

Таким образом, в настоящей работе с использованием метода ТФ исследована неоднородность сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на двух разных типах нанесенных катализаторов. На основании данных о температурах максимумов отдельных пиков на кривых ТФ определены соответствующие им толщины ламелей и разветвленность макромолекул, из которых они состоят. С использованием коэффициента распределения по толщинам ламелей было показано более однородное распределение сомономера в сополимере, синтезированном на цирконоценовом катализаторе, по сравнению с ТМК. Композиционная неоднородность сополимеров, полученных на ТМК, увеличивается с повышением содержания сомономера.

Авторы выражают благодарность Т.Б. Микенас за предоставленный образец ТМК и В.Н. Панченко за предоставленный образец цирконоценового катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wild L.* // Adv. Polym. Sci. 1991. № 98. P. 1.
2. *Anantawaraskul S., Soares J.B.P., Wood-Adams P.M.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 182. P. 1.
3. *Monrabal B.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 4. P. 491.
4. *Gelfer M.Y., Winter H.H.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 8974.
5. *Mirabella F.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 22. P. 2800.
6. *Kissin Y.V., Mirabella F.M., Meverden C.C. Д*// J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 19. P. 4351.
7. *Kissin Y.V., Fruitwala H.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3872.
8. *Starck P., Lehmus P., Sepala J.V.* // Polym. Eng. Sci. 1999. V. 39. № 8. P. 1444.
9. *Zhang F., Liu J., Fu Q., Huang H., Hu Z., Yao S., Cai X., He T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 9. P. 813.
10. *Zhang M., Wanke S.* // Polym. Eng. Sci. 2003. V. 43. № 12. P. 1878.
11. *Starck P., Rajanen K., Lofgren B.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. № 1–2. P. 169.
12. *Müller A.J., Arnal M.L.* // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 559.
13. *Starck P.* // Polym. Int. 1996. V. 40. P. 111.
14. *Zhang M., Lynch D.T., Wanke S.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. № 7. P. 960.
15. *Gabriel C., Lilge D.* // Polymer. 2001. V. 42. № 1. P. 297.
16. *Arnal M.L., Balsamo V., Ronca G., Sánchez A., Müller A.J., Cañizales E., Urbina de Navarro C.* // J. Therm. Anal. 2000. V. 59. P. 451.
17. *Shanks R.A., Amarasinghe G.* // J. Therm. Anal. 2000. V. 59. P. 471.
18. *Starck P., Malmberg A., Lofgren B.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 5. P. 1140.
19. *Camargo M., Camargo Forte M.M., Wolf C.R.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2008. V. 13. P. 49.
20. *Czaja K., Sacher B., Bialek M.* // J. Therm. Anal. 2002. V. 67. P. 547.
21. *Bialek M., Czaja K., Sacher-Majewska B.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 429. № 2. P. 149.
22. *Park H.W., La K.W., Chung J.S., Song I.K.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 870.
23. *Захаров В.А., Махтарулин С.А., Сергеев С.А., Микенас Т.Б., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Хмелинская А.Д.* Пат. 2257263 Россия. 1995.
24. *Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Nikitin V.E., Zakharov V.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. № 6. P. 5436.
25. *Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Golovin A.V., Mikenas T.B.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 6. P. 1434.
26. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. 2004. V. 76. P. 941.
27. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. 2005. V. 79. P. 213.
28. *Hosoda S.* // Polym. J. 1988. V. 20. № 2. P. 383.
29. *Keating M.Y., Lee I.H.J.* // J. Macromol. Sci. Phys. 1999. V. 38. № 4. P. 379.
30. *Keating M.Y., Lee I.H.J., Wong C.S.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 284. № 1. P. 47.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 539–546

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.3

ОБ ОЦЕНКЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫЕ ПЛЕНКИ[1]

© 2011 г. Д. А. Панчук*, Ж. К. Садакбаева*, Д. В. Багров **, А. В. Большакова *, Л. М. Ярышева*, И. Б. Мешков*, А. М. Музафаров***, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев***

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический и физический** факультеты*
119992 Москва, Ленинские горы
****Учреждение Российской академии наук*
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.
Принята в печать 08.11.2010 г.

Исследованы особенности поверхностного структурообразования, имеющего место при деформировании пленок ПЭТФ с нанесенными на них нанометровыми покрытиями. В отличие от проведенных ранее исследований в данной работе использовали неметаллические покрытия (углерод, нанесенный методом испарения в вакууме, и модифицированный кремнезем, нанесенный методом испарения из раствора). Обнаружено, что в обоих случаях при деформировании полимера-подложки наблюдается фрагментация нанесенных на ПЭТФ покрытий и возникновение регулярного микрорельефа. Указанные особенности свидетельствуют, во-первых, об общности явлений, происходящих при деформировании полимерных пленок с нанометровыми покрытиями; во-вторых, они позволили впервые провести количественную оценку деформационно-прочностных свойств использованных покрытий (модифицированного кремнезема и аморфного углерода) в нанометровых слоях.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-механических свойств полимерных пленок с тонкими твердыми слоями нанометровой толщины имеет очевидное научное и прикладное значение. Эти материалы используют в качестве кислородоизолирующих материалов, гибких зеркал, электропроводящих, сенсорных и магнитных материалов. Объемы их производства непрерывно растут. Например, пленки ПЭТФ с покрытием из оксида кремния отлично зарекомендовали себя как кислородоизолирующие материалы в пищевой и фармацевтической промышленности [1]. Металлизированные полимерные пленки находят широкое применение в микроэлектронике [2]. Очевидно, что, с одной стороны, для практического использования указанных материалов важнейшее значение имеет понимание механизмов разрушения нанесенных покрытий. С другой стороны, такие исследования необходимы для изучения фундаментальных свойств вещества, измельченного до наноразмеров. Нанотехнологический бум, переживаемый мировым научным сообществом, требует установления связи между наноструктурой и свойствами этих материалов. Однако, несмотря на исключительную важность сведений о свойствах вещества в наносостоянии, проблема их оценки пока далека от своего решения. В частности, недостаточно сведений о деформационно-прочностных свойствах твердого тела, имеющего размеры единицы-десятки нанометров, что объясняется экспериментальными трудностями испытаний материалов столь малого размера. Поэтому развитие новых методов изучения таких материалов весьма актуально.

С учетом сказанного кажутся перспективными результаты недавних исследований по оценке деформационно-прочностных свойств нанометровых покрытий, нанесенных на полимерные пленки, основанные на изучении структурных параметров их разрушения в ходе растяжения полимера-подложки. Напомним, что деформация полимерных пленок с тонкими твердыми покрытиями сопровождается самопроизвольным возникновением на их поверхности регулярного периодического микрорельефа и фрагментацией покрытия. Данное явление имеет общий характер

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

E-mail: pandaa85@rambler.ru (Панчук Дарья Аркадьевна).

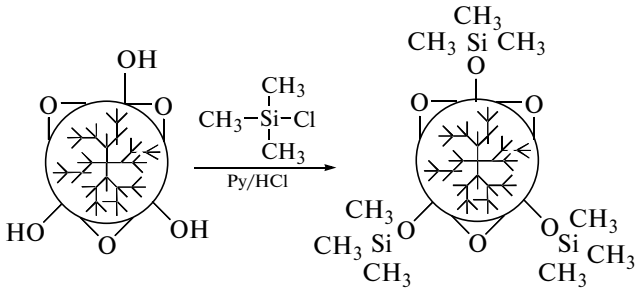
и наблюдается во всех системах, независимо от их масштабов, построенных по принципу "твердое покрытие на податливом основании". Во всех случаях, когда удается реализовать указанную систему (путем нанесения тонких покрытий на полимеры [3, 4] или некоторых природных процессов [5]), ее деформация сопровождается самопроизвольным возникновением регулярного рельефа. Именно эти структурные особенности систем "твердое покрытие на податливом основании" и определяют описанное выше явление, механизм которого подробно изложен в работах [6–9]. Напомним основные структурные особенности систем "твердое покрытие на податливом основании": покрытие должно иметь толщину, пренебрежимо малую по сравнению с толщиной подложки; модуль упругости покрытия должен быть хотя бы на порядок выше модуля упругости материала подложки.

Предлагаемый подход к оценке механических свойств покрытий нанометрового размера основан на установленной в работах [6–9] взаимосвязи между параметрами микрорельефа, возникающими при деформировании полимерных пленок с покрытиями, и свойствами материала покрытия и подложки. Практически все оценки деформационно-прочностных свойств нанометровых твердых тел с помощью методов [10, 11] были проведены с использованием покрытий на основе благородных металлов, нанесенных методом ионно-плазменного напыления. В то же время в работе [12] было показано, что метод нанесения золота (ионно-плазменное или термическое напыление) на подложку ПЭТФ влияет на структуру, а, следовательно, и на свойства образующихся покрытий. Отметим, что сформулированные выше условия возникновения систем "твердое покрытие на податливом основании" не содержат ограничений по природе нанесенных покрытий, что позволяет надеяться на применимость развитого в работе [10, 11] подхода для анализа деформационно-прочностных свойств покрытий любой природы, в том числе и на основе неметаллических веществ.

В этой связи целью данной работы явилось выяснение влияния природы нанометрового покрытия и метода его нанесения на полимерную подложку на характер поверхностного структурообразования при деформировании полимерной подложки ПЭТФ, а также оценка деформационно-прочностных характеристик покрытий.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 6 × 20 мм. На поверхность указанных пленок наносили слои модифицированного триметилсилильными группами молекулярного силиказоля, полученного по следующей общей схеме [13]:



Этот продукт, называемый силиказолем, представляет собой растворимую форму модифицированного кремнезема [14]. Если такой силиказоль нанести на подложку и испарить растворитель, то образуется аморфное покрытие на основе модифицированного кремнезема. В дальнейшем такое покрытие будем называть модифицированный кремнезем или *м*-кремнеземное покрытие. Полимерные пленки с м-кремнеземным покрытием получали, погружая ПЭТФ в 3%-ный раствор силиказоля в гептане. Толщину нанесенного покрытия регулировали числом погружений пленки в раствор и определяли по увеличению массы пленок до и после погружения в раствор силиказоля. Растворитель удаляли сушкой пленок на воздухе до постоянной массы.

Тонкие слои углерода наносили на поверхность пленок методом термического напыления в вакууме. Чтобы найти толщину углеродных покрытий, использовали следующий прием. В вакуумной напылительной установке типа Jee 4B (Japan Electron Optics Lab Co. LTD, Tokyo) располагали полимерную пленку рядом с покровным стеклом. После нанесения углеродного покрытия термическим испарением в вакууме в нанесенном на стекло покрытии деревянным острием делали царапину, и полученный разрыв исследовали с помощью атомно-силового микроскопа "Nanoscope-2" ("Digital Instruments", Санта-Барбара, США) в режиме контактных сил. Профилограммы изображений позволяли оценить толщину нанесенных покрытий с высокой точностью. Структуру слоев изучали с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (**ТЭМ**). Поскольку толщина подложек была значительной (около 100 мкм), для электронно-микроскопических наблюдений методом ТЭМ предварительно готовили срезы толщиной ~100 нм на микротоме ("Reichert-Jung") с алмазным ножом.

Деформацию образцов осуществляли с помощью динамометра "Instron-1122" при 20 и 90°C. Скорость деформирования составляла 10 мм/мин. Образцы после растяжения при температурах выше T_c полимера охлаждали в зажимах

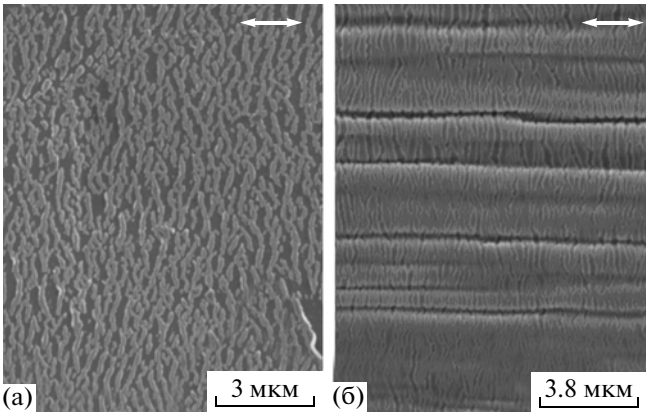


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии разрушения модифицированного кремнеземного покрытия толщиной 77 (а) и 100 нм (б) на подложке ПЭТФ после одноосного растяжения при 20 и 90°C соответственно. Направление вытяжки полимера указано стрелкой.

растягивающего устройства до комнатной температуры и только после этого их извлекали.

Структуру поверхности деформированных пленок исследовали на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520", трансмиссионного электронного микроскопа "LEO 912AB" с OMEGA-фильтром и атомно-силового микроскопа "Nanoscope-IIIa". Численные значения средних размеров фрагментов разрушения покрытия и период микрорельефа определяли из электронных микрофотографий с помощью программы Femtoscane Online [14].

Прочность нанесенных покрытий оценивали по формуле [10, 11]

$$\sigma^* = L\sigma_0/3h, \quad (1)$$

где L – размер фрагмента разрушения покрытия в направлении оси растяжения полимера-подложки, h – толщина покрытия, σ^* – предел его прочности, σ_0 – напряжение в подложке.

Величину пластической деформации покрытия определяли из соотношения [10, 11]

$$\varepsilon_{\text{покр}} = \frac{L_{\text{покр}}}{L_{\text{общ}}}\lambda_{\text{полим}} - 1 \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon_{\text{покр}}$ – величина необратимой (пластической) деформации в покрытии; $L_{\text{покр}}$ – сумма длины фрагментов разрушения покрытия в направлении оси растяжения полимера-подложки; $L_{\text{общ}}$ – длина части образца, для которой измерена величина $L_{\text{покр}}$; $\lambda_{\text{полим}}$ – степень вытяжки полимера. Подробности метода расчетов изложены в работах [7–9].

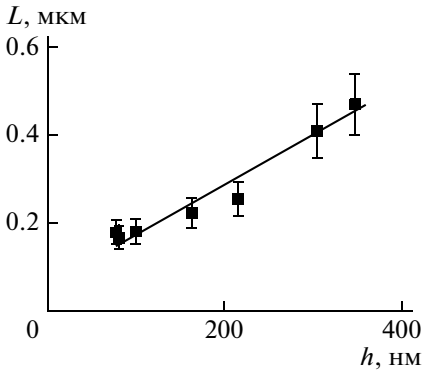


Рис. 2. Зависимость средней ширины фрагментов разрушения кремнеземного покрытия от толщины нанесенного покрытия при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанометровые покрытия на основе м-кремнезема

Основные результаты исследования прочности покрытий с помощью подхода, развитого в работах [6–9], были получены ранее для металлических покрытий.

Согласно целям данной работы, были использованы покрытия на основе *м*-кремнезема, способ нанесения которых на пленки ПЭТФ подробно описан в экспериментальной части. На рис. 1 представлены микрофотографии разрушения *м*-кремнеземного покрытия на подложке ПЭТФ толщиной 77 нм после одноосного растяжения при 20°C и толщиной 100 нм при 90°C. Видно, что деформация ПЭТФ с *м*-кремнеземным покрытием сопровождается разрушением покрытия и приводит, как и в случае металлических покрытий, к образованию фрагментов разрушения, расположенных перпендикулярно оси вытяжки полимера. Для каучукоподобного состояния полимерной подложки (деформация ПЭТФ при 90°C) помимо дробления покрытия на фрагменты наблюдается еще и образование микрорельефа в виде нерегулярных складок, расположенных в направлении растяжения образца. Следует отметить, что в результате деформации ПЭТФ с кремнеземным покрытием (толщина покрытия ~100 нм) появляются очень крупные складки и значительно более мелкие фрагменты разрушения. Этот факт отличает поведение кремнеземного покрытия от металлических, для которых размер фрагментов разрушения и период микрорельефа сопоставимы по размерам.

Для ПЭТФ с различной толщиной покрытия на основе *м*-кремнезема на поверхности была определена ширина фрагментов разрушения. На рис. 2 показана зависимость средней ширины фрагментов разрушения *м*-кремнеземного покрытия от толщины нанесенного покрытия при

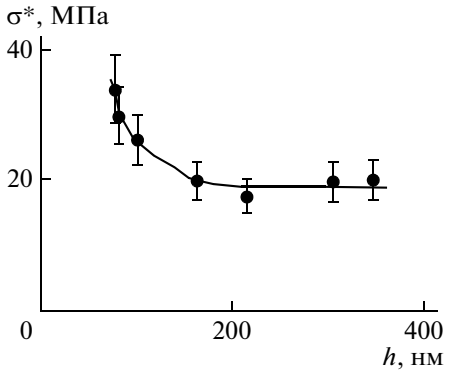


Рис. 3. Зависимость прочности кремнеземного покрытия от толщины нанесенного покрытия при 20°C.

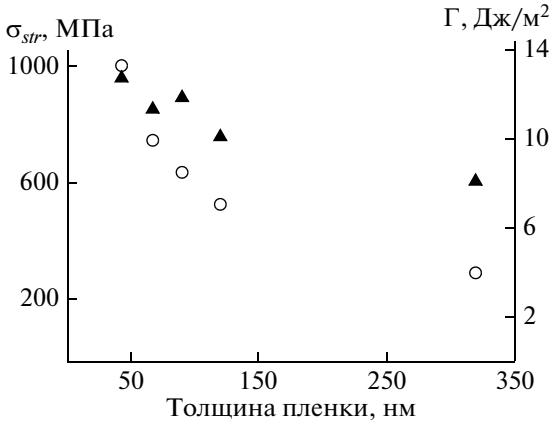


Рис. 4. Вычисленная прочность пленки σ_{str} (светлые точки) и энергия разрушения Г (темные) для покрытия SiO_x на ПЭТФ-субстрате. Вычисления основаны на измерении критической нагрузки на этапах начального разрушения покрытия.

20°C. Из данных рисунка следует, что с увеличением толщины покрытия, как и в случае металлических покрытий, ширина фрагментов разрушения увеличивается. Данный факт указывает на общность исследуемых явлений разрушения покрытия при растяжении полимерной подложки независимо от природы покрытия.

На рис. 3 представлены результаты расчетов с использованием описанного ранее подхода для *м*-кремнеземного покрытия. Таким образом, здесь показана зависимость прочности покрытия от его толщины. Видно, что происходит рост прочности при уменьшении толщины нанесенного слоя (в области толщины менее 150 нм). Полагая, что в области больших значений толщины прочность покрытия соответствует его прочности в блоке, можно считать, что прочность модифицированного кремнеземного покрытия составляет ~20 МПа.

В этой связи необходимо отметить, что похожий эффект наблюдали для покрытия из оксида кремния (немодифицированного кремнезема) в работе [15]. Таким образом, можно оценить, какие изменения в механические свойства вносит модификация кремнезема. В цитируемой работе, согласно построенной аналитической модели и выведенной формуле, были рассчитаны прочность и энергия разрушения для начальной стадии процесса. Обнаружено, что в области малой толщины наблюдается рост указанных параметров. На рис. 4 представлен результат их вычислений [15].

Похожие данные, характерные для начальной стадии разрушения покрытия из оксида кремния, нанесенного на подложку ПЭТФ (степень вытяжки не более 2%), получены в работах [16, 17]. Была определена зависимость когезионной и адгезионной прочности кремнийорганического покрытия от толщины пленки. Напомним, что адгезионная прочность – характеристика соединения покрытия и подложки. Она измеряется при нормальном отрыве или касательном сдвиге в единицах силы на единицу площади (МПа). Когезионная прочность – это механическая прочность материала, обусловленная молекулярным сцеплением под действием сил притяжения (сил межмолекулярного взаимодействия, водородных и химических связей) между находящимися в контакте поверхностями двух однородных по составу тел. Приведенные данные также были получены с использованием теоретических моделей, которые связывают характеристики разрушения покрытия и свойства покрытия и подложки. Было установлено, что вычисленная величина адгезия близка к 75 МПа и не зависит от толщины покрытия. Когезионная прочность уменьшается с увеличением толщины покрытия. Результаты вычислений приведены на рис. 5, где хорошо видна тенденция к уменьшению прочности с увеличением толщины покрытия. Отметим, что немодифицированный кремнезем в отличие от *м*-кремнезема является более прочным.

Следовательно, независимо от химической природы покрытия (является ли оно модифицированным кемнеземом или нет) в области малой толщины наблюдается увеличение прочностных характеристик. Отметим, что в обоих случаях речь идет об аморфном покрытии, и в литературе отсутствуют теоретические предсказания о росте прочности при уменьшении его толщины.

Кроме оценки прочности покрытия при разрушении описанный структурный подход позволяет определить еще одну характеристику покрытия – его пластическую деформацию. Таким образом, была вычислена величина пластической деформации *м*-кремнеземного покрытия, возникающая при деформировании полимера-подложки.

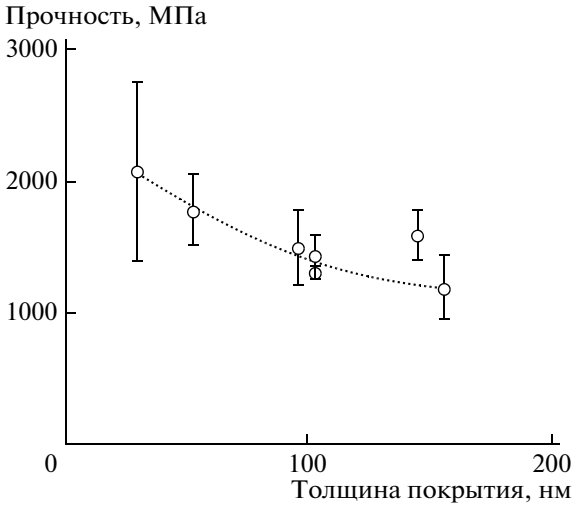


Рис. 5. Зависимость когезионной прочности кремнеземного покрытия от его толщины.

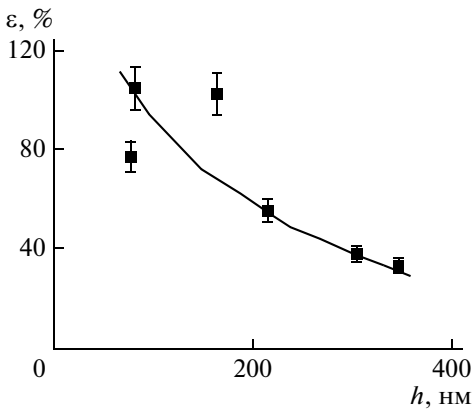


Рис. 6. Зависимость пластичности кремнеземного покрытия от толщины нанесенного покрытия при 20°C.

Зависимость величины пластической деформации от толщины *м*-кремнеземного покрытия представлена на рис. 6. Видно, что при уменьшении толщины слоя величина пластической деформации кремнеземного покрытия увеличивается.

В работе показано, что исследуемое покрытие является пластичным и имеет меньшее разрывное удлинение, чем полимер-подложка, поэтому его можно изучать с помощью использованного структурно-механического подхода. Получены количественные оценки механических свойств *м*-кремнезема и показано, что в отличие от обычного, немодифицированного, кременезема он не является хрупким покрытием, а по сути представляет собой полимер, имеющий типичные полимерные механические характеристики (низкую прочность и высокое удлинение при разрыве).

Нанометровые покрытия на основе аморфного углерода

Как было отмечено ранее, в работе также исследованы пленки ПЭТФ с углеродным покрытием. Углерод был выбран в связи с тем, что в отличие от металлов, способных к существенным пластическим деформациям (до 50%) [10, 11], его разрушение не сопровождается значительной деформацией. Выбор углерода в качестве покрытия также представлял интерес в связи с тем, что он наносится иным способом, нежели металлическое покрытие, а именно термическим методом. Это, согласно работе [12], может влиять на структуру конечного материала. Анализ неметаллического покрытия, нанесенного другим методом, также необходим, чтобы проверить универсальность разрабатываемого подхода определения деформационно-прочностных характеристик нанослоев на полимерном основании.

Изучение свойств углеродных пленок имеет особое значение в связи с разнообразием их применения. Тонкие слои углерода рассматривают как перспективные материалы для широкого круга биомедицинского назначения: регенерации ткани, контролируемой доставки лекарств, поверхностного покрытия для имплантатов костей, повышения иммунитета и т.п. Ультратонкие пленки углерода также используют для аналитических целей [18]. В работе [19] было показано, что присутствие структур, содержащих углерод, благоприятно влияет на биосовместимость полимеров с живой клеткой. Углеродные слои могут иметь различную структуру и наноситься разными методами; в зависимости от этого они обладают различными свойствами. Напыление термическим методом позволяет, согласно литературным данным, получить слои аморфного углерода, свойства которого зависят от условий напыления, в частности, от температуры [19].

Рассмотрим теперь, к каким последствиям приводит растяжение полимерной пленки с углеродным покрытием. На рис. 7а представлена микрофотография поверхностного слоя ПЭТФ с углеродным покрытием, деформированного на 50% выше температуры стеклования полимера-подложки. Наблюдается разрушение покрытия с образованием фрагментов в виде лент, ориентированных перпендикулярно оси вытяжки, и регулярное рельефообразование, связанное с боковой контракцией полимера при вытяжке. На рис. 7б, 7в представлены микрофотография и АСМ-изображения (соответствующее сечение и трехмерная реконструкция) ПЭТФ с углеродным покрытием, деформируемых при комнатной температуре. Как следует из приведенных данных, при деформировании образца при 20°C покрытие отслаивается от полимерной матрицы. Важно отметить, что от-

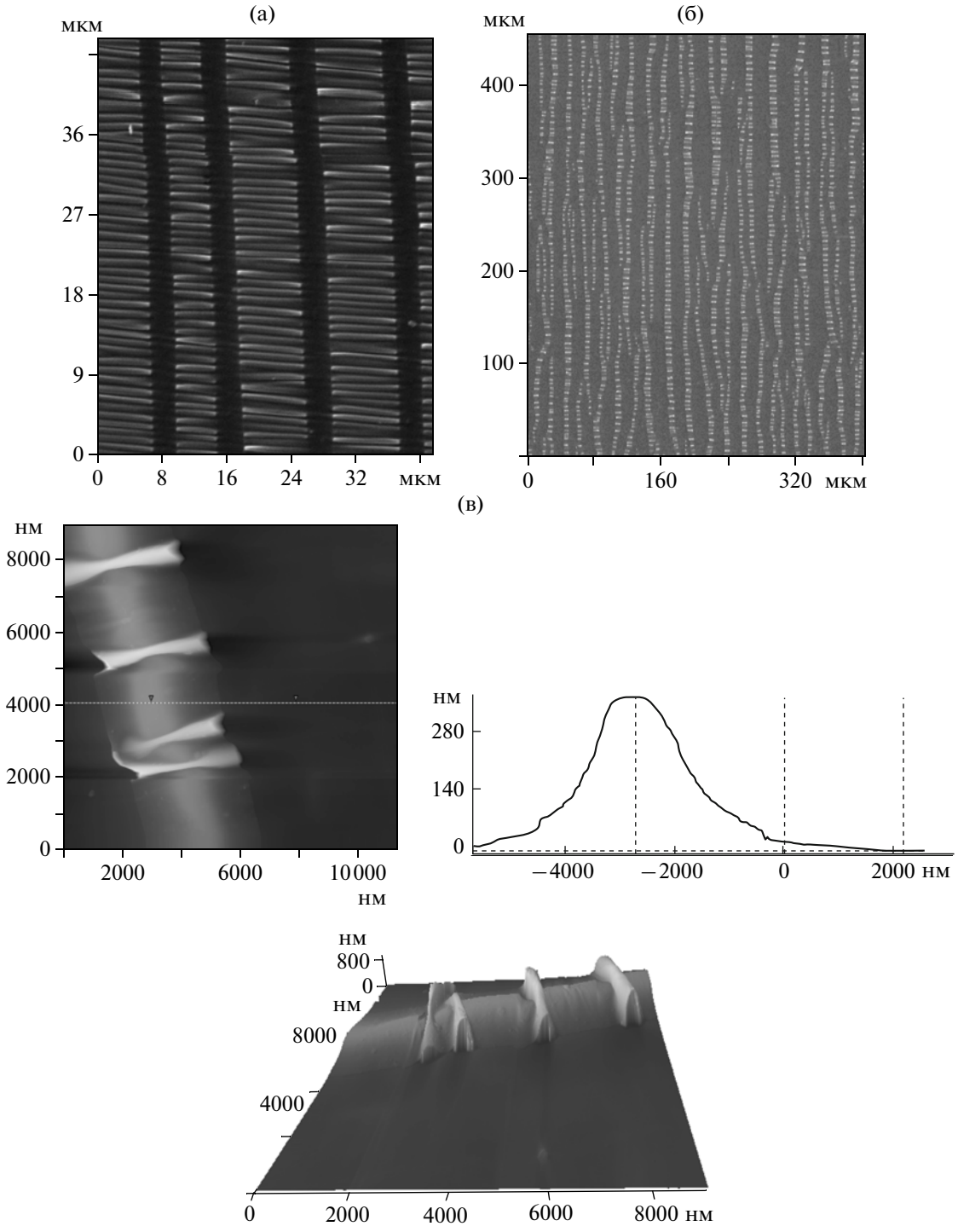


Рис. 7. Микрофотография ПЭТФ с углеродным покрытием толщиной 22 нм, деформированного на воздухе на 50% при 90°C (а); микрофотографии ПЭТФ с углеродным покрытием толщиной 40 нм, деформированного при 20°C (б); атомно-силовое изображение, профиль по сечению и трехмерная реконструкция отдельного фрагмента разрушения (в).

слаивание происходит вследствие контракции пленки ПЭТФ при растяжении (отслаиваются элементы регулярного микрорельефа). В то же время видна регулярная фрагментация покрытия. Это свидетельствует о том, что адгезии достаточно для фрагментации, так что можно использовать предлагаемый подход для оценки прочности покрытия.

В работе была изучена структура углеродного покрытия. Для этого с помощью ТЭМ были исследованы срезы ПЭТФ с покрытиями разной толщины. На рис. 8 показан типичный срез образца ПЭТФ с углеродным покрытием. Видно, что покрытие является непрерывным. Доказательством непрерывности покрытия может являться и тот факт, что при растяжении полимера подложки наблюдаются фрагментация покрытия и рельефообразование. В частности, в работе [20] показано, что если покрытие не является сплошным, то его фрагментации при растяжении полимера не происходит, частицы разъезжаются относительно друг друга. Другими словами, фрагментация покрытии осуществляется только в том случае, если покрытие является непрерывным.

Прежде чем перейти к непосредственному расчету прочности покрытия, были исследованы параметры структуры, образующейся в результате деформации, в зависимости от толщины покрытия. На рис. 9 представлена зависимость среднего размера фрагментов разрушения углеродного покрытия от толщины покрытия, деформированного при 90°С. Анализ ширины фрагментов разрушения проводили только для температуры растяжения выше температуры стеклования ПЭТФ, поскольку, как было отмечено выше, при деформировании образца при комнатной температуре покрытие отслаивается от полимерной матрицы (рис. 7б, 7в).

Хорошо видно, что, несмотря на некоторый разброс экспериментальных данных, наблюдается рост среднего размера фрагментов разрушения по ширине с увеличением толщины слоя углерода, что согласуется с уравнением (1) и свидетельствует о правомерности его использования для определения прочности углеродного покрытия.

Зависимость прочности углеродного покрытия от толщины слоя приведена на рис. 10. Данные получены с использованием уравнения (1). Как видно, в области малой толщины (5–15 нм) увеличивается прочность при растяжении образца. Для слоев толщиной более 20 нм прочность покрытия становится постоянной.

Аморфный углерод без примесей других компонентов (металлов, водорода и т.д.), а также аморфных материалов, но с определенной структурой (например, тетраэдральный аморфный углерод [21, 22], аморфный алмазоподобный углерод [23, 24]) получают либо в виде пленок, нанесенных на субстраты (например, на кремний, полимеры), либо в виде нанопорошков. Пленки аморфного углерода обычно формуют методами термовакуумного осаждения из паровой фазы, такими как дуговой разряд, распыление частиц, импульсный лазер [19]. Нанопорошки аморфного углерода получают под действием высокого давления из других модификаций углерода, в частности из графита [25], фуллерита [26]. Систематические однозначные данные о прочности покрытий из аморфного углерода в литературе отсутствуют. Анализ механических свойств сводится в основном к определению модуля Юнга и жестко-

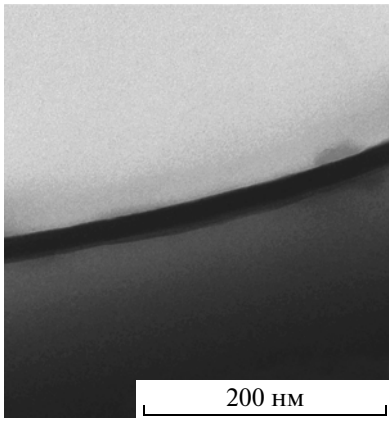


Рис. 8. ТЭМ-микрофотография слоя углерода толщиной 20 нм, нанесенного термическим методом в вакууме на подложку ПЭТФ.

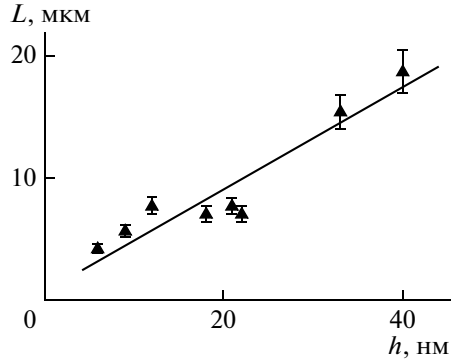


Рис. 9. Зависимость ширины фрагментов разрушения углеродного покрытия от толщины покрытия при растяжении подложки ПЭТФ на 50% при 90°С.

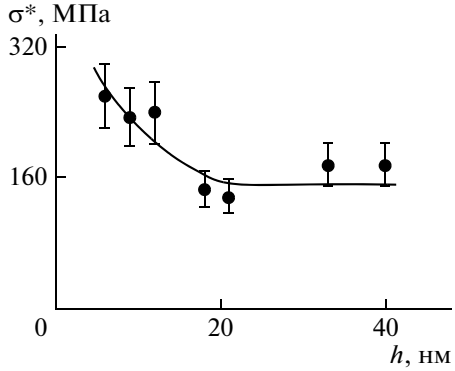


Рис. 10. Зависимость прочности углеродного покрытия от толщины напыленного слоя при растяжении подложки ПЭТФ на 50% при 90°С.

сти/твердости образцов методом наноиндентации или с помощью компьютерного моделирования. В ряде работ оценивают зависимость указанных характеристик от глубины проникновения пуансона наноиндентора в образец, но не от толщины напыленного слоя покрытия [19, 27, 28]. Таким образом, данные, представленные в настоящей работе, являются первыми результатами такой оценки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована общая картина фрагментации и образования рельефа *м*-кремнеземного и углеродного покрытий на подложке ПЭТФ. Картина разрушения покрытий аналогична структурообразованию металлических покрытий на полимерной подложке при растяжении. С помощью микроскопической методики фрагментации определены механические свойства *м*-кремнеземного и углеродного покрытий в слоях нанометровой толщины. Разрабатываемый подход к оценке механических свойств твердых тел в нанометровых слоях носит универсальный характер и применим к покрытиям различной (полимерной, неорганической) природы. Хотя причины увеличения прочности в области малой толщины могут быть сегодня неясными, тем не менее рост прочности и пластичности в этой области имеет место и, видимо, является общим свойством нанесенных на полимерные пленки нанометровых покрытий самой разной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Felts J.T.* // J. Plast. Film. Sheet. 1993. V. 9. № 139. P. 201.
2. *Suo Z., Vlassak J., Wagner S.* // China Particuology. 2005. V. 3. № 6. P. 321.
3. *Волынский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 4. С. 491.
4. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Яминский И.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1805.
5. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L.* // Eur. Phys. J. E. 2007. V. 24. № 4. P. 317.
6. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
7. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 3. P. 547.
8. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. № 10. P. 1267.
9. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 10.
10. *Волынский А.Л., Панчук Д.А., Моисеева С.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1–2. С. 95.
11. *Волынский А.Л., Моисеева С.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 1. С. 64.
12. *Svorcík V., Slepicka P., Svorcíková J., Spircova M., Zehentner J., Hnatowicz V.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 4. P. 1698.
13. *Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лаптинская Т.В., Музафаров А.М.* // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 77.
14. Руководство пользователя пакета программного обеспечения для управления сканирующим зондовым микроскопом и обработки изображений "ФемтоСкан Онлайн". Версия 2.0.5.1 А.С. Филонов, И.В. Яминский. М.: Центр перспективных технологий, 2004.
15. *Hsueh C.H., Yanaka M.* // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. № 8. P. 1809.
16. *Leterrier Y., Andersons J., Pitton Y., Manson J.-A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1463.
17. *Leterrier Y., Boogh L., Andersons J., Manson J.-A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1449.
18. *Svorcik V., Hubacek T., Slepicka P., Siegel J., Kolska Z., Blahova O., Mackova A., Hnatowicz V.* // Carbon. 2009. V. 47. № 7. P. 1770.
19. *Svorcik V., Kubova O., Slepicka P., Dvorankova B., Mackova A., Hnatowicz V.* // J. Mater. Sci., Mater. Med. 2006. V. 17. № 3. P. 229.
20. *Trent J.S., Palley I., Baer E.* // J. Mater. Sci. 1981. V. 18. P. 331.
21. *Martinez E., Andujar J.L., Polo M.C., Esteve J., Robertson J., Milne W.I.* // Diamond Relat. Mat. 2001. V. 10. № 2. P. 145.
22. *Lui D., Benstetter G., Lodermeier E.* // Thin Solid Films. 2003. V. 436. № 2. P. 244.
23. *Zhu J., Han J., Liu A., Meng S., Jiang C.* // Surf. Coat. Techol. 2007. V. 201. № 15. P. 6667.
24. *Bottani C.E., Lamperti A., Nobili L., Ossi P.M.* // Thin Solid Films. 2003. V. 433. № 1–2. P. 149.
25. *Гончаров А.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 7. С. 368.
26. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Антонов Ю.В., Попова С.В., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Мельник Н.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 4. С. 328.
27. *Logothetidis S.* // Int. J. Modern Phys. 2000. B. V. 14. № 2–3. P. 113.
28. *Logothetidis S., Charitidis C., Gioti M., Panayiotatos Y., Handrea M., Kautek W.* // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 756.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 547–552

УДК 541.64:539.2.547.458.82

ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

© 2011 г. О. А. Ханчич*, С. А. Кузнецова**

**Российский государственный университет туризма и сервиса*
141221 Московская обл., Пушкинский район, п. Черкизово, ул. Главная, 99
***Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН*
660036 Красноярск, Академгородок

Поступила в редакцию 02.08.2010 г.
Принята в печать 02.11.2010 г.

Оптическими методами исследованы температурно-концентрационные условия образования и области существования ЖК-фазы в концентрированных растворах метилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, диацетата и триацетата целлюлозы в трифторуксусной кислоте. Показано, что тип анизотропных структур во многом определяется шагом закручивания холестерической спирали. Обнаружено увеличение прочности ацетатных пленок, соответствующее максимальному значению оптической анизотропии в двухфазной области перехода растворов ацетатов целлюлозы в ЖК-фазу.

Исследование ЖК-состояния эфиров целлюлозы имеет большое научное и практическое значение, так как позволяет установить общие закономерности фазовых переходов в полимерах, различающихся по жесткости цепи, и использовать явление перехода в мезофазу для получения высокопрочных волокон и пленок [1–3]. Впервые о лиотропном мезоморфизме растворов производных целлюлозы было сообщено в работах [4, 5] и к настоящему времени для большого числа таких систем определены условия, при которых образуется ЖК-фаза. Установлены зависимости критической концентрации от температуры, типа растворителя и природы полимера [6–10] и показано, что ЖК-растворы производных целлюлозы относятся к холестерическому типу жидких кристаллов [1]. Это представляется вполне закономерным, учитывая хиральность глюкопиранозного цикла [11, с. 627].

Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации и температуры на изменение надмолекулярной структуры при образовании ЖК-фазы в концентрированных растворах производных целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили простые и сложные эфиры целлюлозы: метилцеллюлоза (**МЦ**) с содержанием групп OCH_3 28%, степень полимеризации 245; гидроксипропилметилцеллюлоза (**ГПМЦ**), содержащая 25% групп OC_3H_6OH и 10% групп OCH_3, степень полимеризации 248; диацетат (**ДАЦ**) и триацетат (**ТАЦ**) целлюлозы с 55.5 и 61.16% связанной CH_3COOH, степень полимеризации 225 и 234. Растворы производных целлюлозы готовили добавлением трифторуксусной кислоты (**ТФУК**) к навеске эфира целлюлозы при перемешивании. Удельная вязкость 0.2%-ных растворов указанных полимеров находилась в интервале 0.35–0.50. Применение в качестве растворителя ТФУК интересно тем, что ЖК-состояние образуется при сравнительно более низких концентрациях, чем в других растворителях. Это позволяет получать ЖК-растворы с пониженной вязкостью (по сравнению с другими растворителями), которые можно перерабатывать в волокна и пленки. В то же время сложность исследования образцов производных целлюлозы в ТФУК заключается в том, что в данных системах во времени идут два процесса, прямо противоположно влияющих на оптические свойства образцов. В частности, на рассеяние и отражение видимого света влияет частичное испарение легколетучего растворителя и соответственно увеличение концентрации, возможна также деструкция полимера, приводящая к уменьшению ММ. В связи с этим структурные исследования, связанные с изучением влияния концентрации полимера на свойства образцов, проводили на свежеприготовленных растворах после их предварительного прогревания, контроль за постоянством ММ осу-

E-mail: khanol@yandex.ru (Ханчич Олег Алексеевич).

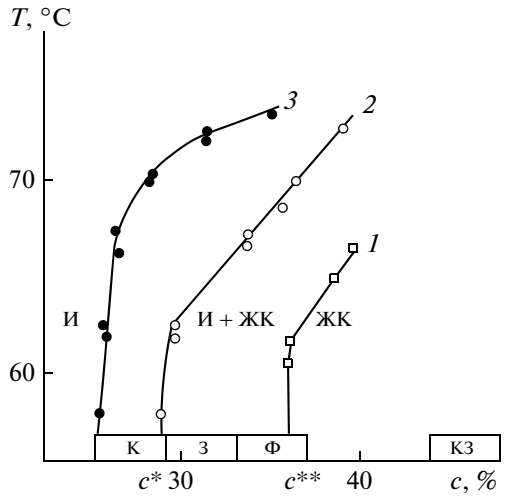


Рис. 1. Зависимость критической концентрации перехода растворов ДАЦ и МЦ из изотропного в ЖК-состояние от температуры: *1*, *2* – границы двухфазной области системы ДАЦ–ТФУК, *3* – граница перехода раствора МЦ в ТФУК в ЖК-состояние. Цвет, наблюдаемый в ЖК-растворах МЦ в ТФУК: К – красный, З – зеленый, Ф – фиолетовый; КЗ – красно-зеленый цвет в ЖК-растворах ДАЦ в ТФУК.

ществляли по известной вискозиметрической методике [12]. Шаг закручивания холестерической спирали P и размеры доменов определяли как среднее из четырех-пяти независимых серий экспериментов на приготовленных в различные дни растворах, имеющих одинаковые характеристики.

Для измерения температур фазовых переходов жидкий кристалл–изотропная жидкость растворы помещали в герметичные кюветы и задавали с помощью тефлоновой прокладки постоянную толщину слоя раствора 0.20 мм между стеклами. Затем кювету нагревали до температуры полного исчезновения оптической анизотропии и выдерживали в таких условиях 10–30 мин. Контроль над процессом осуществляли по достижению минимального значения величины светопропускания в скрещенных поляроидах и визуально – по наблюдению темного поля в скрещенных поляроидах микроскопа (картины гашения) и полного исчезновения H_v-картин рассеяния. Указанную температуру принимали за переход в изотропную (И) фазу. Разница в определенных таким образом значениях температур с помощью различных поляризационно-оптических методов составляла не более 1–2 градусов. Началом обратного перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл при понижении температуры являлось появление светопропускания в скрещенных поляроидах. Исследовали растворы, охлажденные до 20°C и выдержанные после охлаждения в течение времени, достаточного для полной стабилизации светопропускания. Это позволило исключить искажения, вносимые в поляризационно-оптические исследования анизотропией напряжений в высоковязком концентрированном растворе, и определить критические концентрации (c^* и c^{**}) перехода в ЖК-состояние.

Так как важнейшим свойством жидких кристаллов является их способность рассеивать и деполяризовать видимый свет [13, 14], для исследования ЖК-структуры производных целлюлозы применяли поляризационно-оптические методы, основным из которых является малоугловое рассеяние поляризованного света. По H_v-картинам рассеяния поляризованного света можно не только идентифицировать тип образующихся мезофаз [15], но и определять границы фазовых переходов, поскольку данном случае структурные изменения происходят на надмолекулярном уровне, соизмеримом с длиной волны λ. Оптическая схема установки малоуглового рассеяния поляризованного света была аналогична приведенной в работе [16] и включала гелий-неоновый лазер с $\lambda = 0.6328$ мкм. Картины рассеяния регистрировали на фотопленке с последующим фотометрированием кадров с помощью денситометра. Для количественных расчетов интенсивность светорассеяния в отдельных точках дифрактограмм определяли с помощью сканирующего фотоэлемента с записью электрического напряжения на универсальном самописце фирмы Филипс. Интегральную интенсивность проходящего поляризованного света измеряли на этой же установке. В данном случае диафрагму заменяли на две линзы, собирающие поляризованный свет на катод фотоэлемента. Съемку картин гашения проводили на микроскопе Олимпус. Линейные размеры наблюдаемых структур определяли с помощью объект-микрометра. Спектры селективного отражения видимого света от ЖК-растворов МЦ в ТФУК разной концентрации получали на спектрофотометре Sp8-100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый переход исследуемых растворов из анизотропного в изотропное состояние происходит при определенных сочетаниях критических значений концентрации и температуры. Это позволило определить с помощью поляризационно-оптических методов границы “коридора” существования изо- и анизотропной фаз в зависимости от концентрации полимера и температуры. На рис. 1 приведены температурно-концентрационные условия перехода производных целлюлозы в ЖК-состояние. Как видно, образование ЖК-фазы в растворах МЦ и ДАЦ в ТФУК происходит при относительно высоких концентрациях полимеров в растворе по сравнению, например, с сернокислотными растворами поли-*n*-бензамида [17], что может объясняться меньшей жесткостью

макромолекул производных целлюлозы. Другой общей особенностью для этих полимеров является то, что экспериментально определенные границы изгибаются в сторону больших концентраций при повышении температуры перехода в ЖК-фазу, а также то, что область существования двух фаз несколько сужается. Отклонение от теоретической диаграммы состояния, приведенной Flory [18] для растворов поли-γ-бензил-*L*-глутамата (**ПБГ**) в ДМФА, объясняется постепенным уменьшением жесткости макромолекул, эффективное осевое отношение которых зависит от температуры [19]. Граница перехода в двухфазную область для ДАЦ (рис. 1, кривая *2*) фактически является продолжением аналогичной кривой участка фазовой диаграммы для системы ДАЦ–ТФУК, определенной в работе [10]. Однако переход в изотропную фазу в исследуемых растворах происходит при более низких температурах, что объясняется меньшими значениями степени полимеризации полимера. Смещение температур фазового перехода в более низкую область при охлаждении, которое связано, по-видимому, с релаксационными явлениями, характерными для полимерных систем, отмечалось ранее и для других ЖК-растворов полимеров [17].

Особенностью холестерической мезофазы растворов МЦ в ТФУК является изменение цвета ЖК-растворов от красного до фиолетового при увеличении концентрации полимера в растворе (рис. 1), а также появление характерной для ЖК-систем интерференционной окраски картин гашения сразу после образования мезофазы (при $c = 28\%$). Чередование цветов в растворах МЦ, отчетливо наблюдаемое визуально, а также отсутствие подобной окраски в растворах ацетатов целлюлозы могут быть обусловлены существенным различием величины P для этих систем, а именно, очень высокими значениями P для растворов ацетатов целлюлозы относительно низкой концентраций. Известно [13], что параметр P связан с длиной волны максимума селективного отражения видимого света λ_{max} соотношением $\lambda_{max} = nP$, где n – показатель преломления среды.

На рис. 2 представлены спектры селективного отражения видимого света от ЖК-растворов МЦ в ТФУК разной концентрации. Из рисунка следует, что λ_{max} и соответственно P уменьшаются с увеличением концентрации. Отсутствие подобного максимума у растворов ДАЦ в ТФУК при концентрации $c < 42\%$, показывает, что λ_{max} лежит вне пределов длины волн видимого света. Слабая красно-зеленая окраска растворов ДАЦ и ТАЦ в ТФУК возникает при высоких концентрациях и выдерживании растворов в герметичной кювете в течение нескольких суток после приготовления. При $c > 42\%$ происходит изменение P, что наблюдается визуально в появлении характерной для

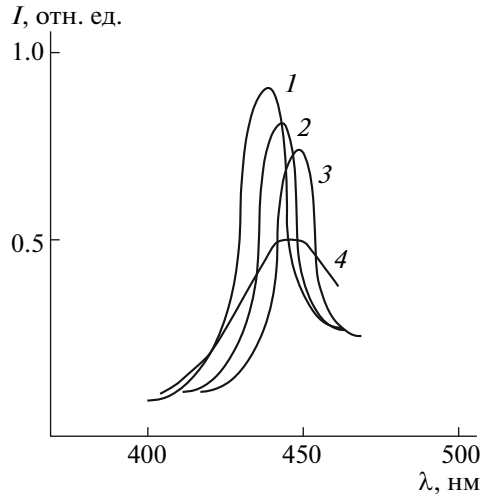


Рис. 2. Изменение положения максимума селективного отражения видимого света от λ для ЖК-растворов МЦ через 120 (*1*, *3*) и 5 мин (*2*, *4*) после их охлаждения. Концентрация 40 (*1*, *4*) и 32% (*2*, *3*).

ЖК-растворов ацетатов целлюлозы интерференционной картины гашения и красно-зеленой окраски образцов. Этим же обстоятельством может объясняться смещение λ_{max} в длинноволновую область спектра в растворах МЦ в ТФУК (рис. 2). Численные значения P для исследуемых ЖК-растворов при 25°C сопоставимы с длиной волны видимого света и изменяются от 0.30 до 0.98 мкм в зависимости от концентрации полимера и температуры. Об этом свидетельствует также изменение окраски слоев холестерических ЖК-растворов производных целлюлозы.

Обратно пропорциональная зависимость P от концентрации и ММ полимера представляется достаточно общим явлением для холестерических полимерных ЖК-систем; она наблюдалась ранее в растворах ацетатов целлюлозы [8, 20], оксипропилцеллюлозы [21, 22] и ПБГ [23]. На рис. 3 приведены картины гашения и соответствующие им H_v-картины малоуглового рассеяния поляризованного света для растворов ДАЦ в ТФУК различных концентраций. Видно, что в области “коридора” наблюдается разделение фаз – изотропной и ЖК (рис. 3а–3в). H_v-картины рассеяния в области двухфазного расслоения имеют четырехлепестковый вид крестообразного типа (рис. 3д, 3е). Это свидетельствует о том, что $P > \lambda$ [23]. При переходе к однородной полигональной текстуре ЖК-фазы (рис. 3г) образуются H_v-картины рассеяния крестообразного типа с большой фоновой интенсивностью (рис. 3ж). Появление подобных картин рассеяния и гашения соответствовало снижению интегральной интенсивности рассеяния света в скрещенных поляроидах (рис. 4, кривая *2*), что позволило определить правую ветвь двухфазной области “коридора” (рис. 1, кривая *1*).

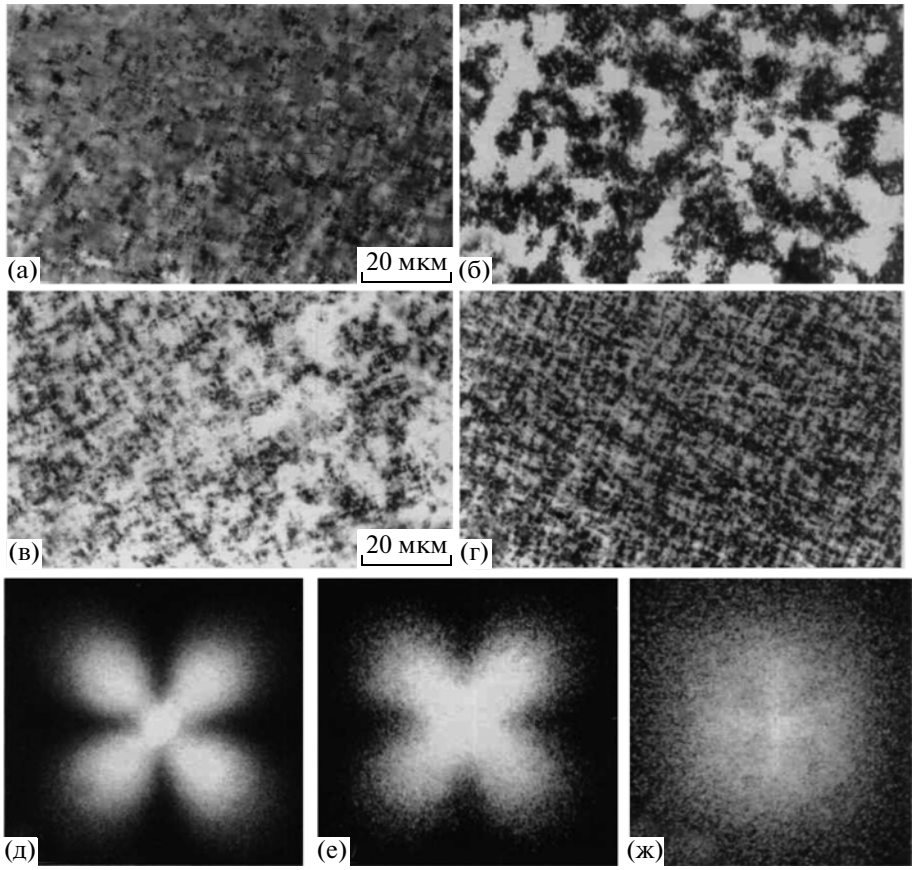


Рис. 3. Картины гашения (а–г) и H_v-картины рассеяния (д–ж) для растворов ДАЦ в ТФУК концентрации 32 (а), 35 (б, д), 37 (в, е) и 40% (г, ж).

В соответствии с работой [24] переход к крестообразной картине рассеяния характеризует уменьшение P до значений, сопоставимых с λ. Таким образом, изучение изменения P с помощью селективного отражения видимого света и малоуглового рассеяния поляризованного света дает совпадающие результаты.

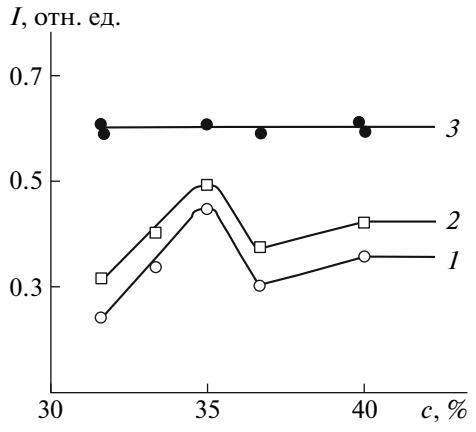


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности светорассеяния от концентрации для ЖК-растворов ТАЦ (*1*), ДАЦ (*2*) и МЦ (*3*) в ТФУК при 25°С.

В растворах МЦ и ГПМЦ структурные переходы в области “коридора” не были обнаружены. ЖК-растворы этих эфиров целлюлозы проявляли соответственно мелкозернистые картины гашения, подобные представленным на рис. 3г, и H_v-картины рассеяния света крестообразного типа, аналогичные приведенным на рис. 3е. Такой эффект становится понятен, если рассмотреть изменение интегральной интенсивности рассеяния света растворами при изменении их концентрации (рис. 4). В идентичных условиях проведения эксперимента при c = 35% наблюдается максимум интенсивности светорассеяния для всех растворов ацетатов целлюлозы. Ранее экстремальная зависимость интенсивности рассеянного света отмечалась также при нагревании ЖК-растворов производных целлюлозы [10] и *пара*-ароматических полиамидов [17]. На основании сказанного можно сделать вывод, что максимальное значение оптической анизотропии в области лиотропного и термотропного переходов обусловлено об-

разованием в области "коридора" двухфазной системы изотропная жидкость–жидкий кристалл.

В определенном смысле есть некоторая аналогия в температурно-концентрационном изменении кривых интегральной интенсивности светорассеяния и вязкости [3, 25]. Как в том, так и в другом случае наблюдаемые максимумы в областях критической концентрации и температуры объясняются наличием фазовой гетерогенности системы. Рассмотрим это явление более подробно.

Основной вклад в интегральную интенсивность светопропускания в ЖК-средах вносит рассеяние света в области малых углов, которое может быть обусловлено флуктуациями плотности среды, флуктуациями анизотропии в областях различной ориентации и оптическим вращением. Первый фактор легко исключается при повороте анализатора на угол 90° относительно плоскости поляризации падающего пучка света (H_v-поляризация). Таким образом, в однородной ЖК-матрице (например, ДАЦ при $c > 38\%$) (рис. 3г) интенсивность H_v-картин рассеяния (рис. 3ж) определяется флуктуациями анизотропии в областях различной ориентации (домены холестерической ЖК-фазы) и оптическим вращением. Фазовая гетерогенность системы ДАЦ–ТФУК, образующаяся в области коридора при $c = 32–38\%$ (рис. 3а–3в), очевидно, привносит дополнительное рассеяние на флуктуациях направлений ориентации оптических осей в локальных анизотропных участках, которыми могут быть капли ЖК-фазы сферической формы или ЖК-сферолиты. По-видимому, максимальное различие в показателях преломления среды для растворов ацетатов целлюлозы наблюдается при c=35%, что обусловливает появление максимумов в изменении интегральной интенсивности H_v-рассеяния.

Измерение прочностных свойств неориентированных ацетатных пленок, полученных путем испарения ТФУК из растворов ДАЦ разной концентрации, показывает, что максимальная прочность достигается при формовании пленок из растворов с большей величиной оптической анизотропии (рис. 5). Причем прочность пленок, полученных при обдуве ориентированного ЖК-раствора воздухом при 65°С, выше, чем прочность при свободном испарении ТФУК при 25°С.

Результаты экспериментов показывают, что для повышения прочностных характеристик ацетатных волокон и пленок, формуемых из ЖК-растворов полимеров холестерического типа, целесообразно создать такие термокинетические условия, которые позволят успеть зафиксировать ориентированную структуру в конденсированном состоянии, подобном нематической фазе, обладающей высокими значениями молекулярной ориентации [26]. Частичной реализацией нематической мезофазы может объясняться явление увеличения оптической анизотропии и прочности ацетатных пленок в определенных температурно-концентрационных режимах формования. Подтверждением того факта, что структура концентрированных растворов целлюлозы приближается к нематической, является также появление эллиптических картин малоуглового рассеяния поляризованного света при сдвиговой деформации исследуемых ЖК-растворов эфиров целлюлозы с ориентацией большой оси эллипса в направлении, перпендикулярном сдвигу. Подобные дифрактограммы наблюдались ранее в анизотропных растворах полигетероариленов, имеющих мезофазу нематического типа [17]. Эффект упрочнения ацетатных пленок, полученных при повышенных температурах, по-видимому, связан с быстрой фиксацией структуры в процессе формования, когда холестерическая фаза не успевает образоваться.

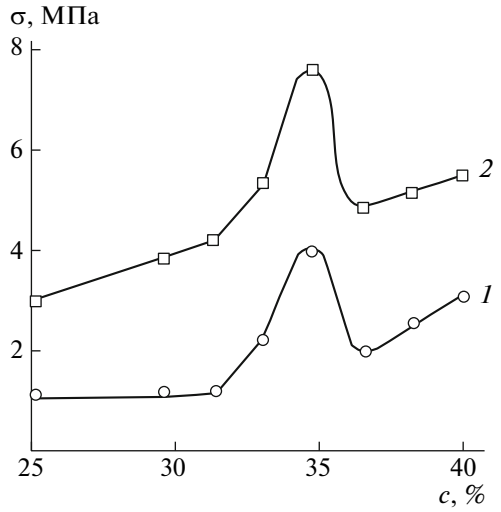


Рис. 5. Прочность неориентированных ацетатных пленок, полученных из растворов ДАЦ в ТФУК, в зависимости от концентрации раствора. Температура испарения растворителя 25 (*1*) и 65°С (*2*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью поляризационно-оптических методов изучены структурные особенности двухфазной и анизотропной областей и построены участки диаграмм состояния концентрированных растворов ДАЦ и МЦ. Показано совпадение измерения P с помощью двух независимых оптических методов – селективного отражения и рассеяния поляризованного света. Обнаружен эффект увеличения прочности ацетатных пленок, соответствующий максимальному значению оптической анизотропии в двухфазной области перехода растворов ацетатов целлюлозы в ЖК-фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gilbert R.D., Patton P.A.* // Prog. Polym. Sci. 1983. V. 9. P. 115.
2. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
3. *Папков СП., Белоусов Ю.Я., Куличихин В.Г.* // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 8.
4. *Werbowiy R.S., Gray D.G.* // J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 34. № 4. P. 97.
5. *Panar M., Willcox O.B.* Pat. 2.705.382 Germany. 1977.
6. *Bheda J., Fellers J.F., White J.L.* // Colloid Polym. J. 1980. V. 258. P. 1335.
7. *Aharoni S.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 1. P. 116.
8. *Patel D.L., Gilbert R.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1231.
9. *Ханчич О.А., Майзелис В.Е., Серков А.Т., Френкель С.Я.* // Тез. 4 Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981. Т. 2. С. 221.
10. *Юнусов Б.Ю., Ханчич О.А., Диброва А.К., Примкулов М.Г., Серков А.Т.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 414.
11. *Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.* Органическая химия. М.: Химия, 1979.
12. Аналитический контроль производства искусственных волокон. Справочное пособие / Под ред. А.К. Дибровы, В.С. Матвеева. М.: Химия, 1986. С. 226.
13. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов / Пер. с англ. под ред. А.С. Сонина. М.: Мир, 1977.
14. *Вендорф Дж.* Жидкокристаллический порядок в полимерах / Пер. с англ. под ред. В.Н. Цветкова. М.: Мир, 1981.
15. *Takase A., Sakagami S., Nakamiso M.* // J. Appl. Phys. Jpn. 1973. V. 12. P. 1255.
16. *Ханчич О.А.* // Хим. волокна. 1986. № 4. С. 6.
17. *Диброва А.К., Кустарев Е.В., Ханчич О.А., Серков А.Т., Папков С.П.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1311.
18. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 60, 73.
19. *Miller W.G.* // Appl. Chem. 1974. V. 38. № 2. P. 57.
20. *Meeten G.H., Navard P.* // Polymer. 1982. V. 23. № 12. P. 1727.
21. *Fried F., Gilli J.M., Sixou P.* // J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 98. № 1–4. P. 209.
22. *Шибаев В.П., Екаева И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2647.
23. *Сыромятникова Т.Н., Сикора А.М., Гинзбург Б.М., Френкель С.Я., Власов Г.П., Рудковская Г.Д., Овсянникова Л.А., Шабсельс Б.М.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 726.
24. *Морозов Н.В., Ханчич О.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 337.
25. *Мясоедова В.В.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 262.
26. *Frenkel S.Ya.* // Pure a. Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 117.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 553–559

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:539.199

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ КАПСУЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

© 2011 г. С. В. Костромин, С. В. Бронников, В. В. Зуев

Учреждение Российской академии наук

Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.10.2010 г.

Принята в печать 01.12.2010 г.

Методом оптической поляризационной микроскопии изучена кинетика фазового разделения при охлаждении расплава смесей нематического низкомолекулярного жидкого кристалла и жидкокристаллического полимера с целью получения капсулированных полимерами жидких кристаллов. Статистическое распределение размера капель низкомолекулярного жидкого кристалла описано в рамках равновесной термодинамики необратимых процессов. В случае нематического полимерного компонента смеси анализ временных зависимостей среднего диаметра капель низкомолекулярного жидкого кристалла позволил обнаружить две стадии кинетики их роста и количественно описать универсальным законом роста кластеров. В случае смектического полимерного компонента для количественного описания кинетики роста капель низкомолекулярного жидкого кристалла использовано уравнение Аврами.

ВВЕДЕНИЕ

Капсулированные полимерами жидкие кристаллы (**КПЖК**) являются перспективными композитами для широкого спектра оптоэлектронных устройств: от окон с меняющейся прозрачностью до гибких дисплеев неограниченного размера [1]. Однако широкому внедрению КПЖК в практику препятствует ряд нерешенных проблем, таких как недостаточная стабильность во времени, недостаточная контрастность и четкость изображения при углах зрения, отличных от фронтального, и т.д. В частности, последний недостаток обусловлен различием показателей преломления полимерной матрицы и капсулированного низкомолекулярного жидкого кристалла (**НЖК**) [2]. Эта проблема может быть решена при замене изотропного полимера на ЖК-матрицу [2, 3].

Фазовое разделение, обусловливающее создание КПЖК, может вызываться полимеризацией мономера в системе мономер–НЖК, выпариванием растворителя в системе полимер–НЖК, изменением температуры в системе полимер–НЖК [1]. Последний процесс с технической точки зрения наиболее удобен и легко контролируем.

Цель настоящей работы – изучение кинетики роста нематических капель НЖК в процессе фазового перехода изотропная жидкость–нематик в матрице ЖК-полимера различной жесткости (с мезогенными группами либо в основной, либо в боковой цепи) и с различным типом ЖК-фаз (нематик или смектик) при охлаждении.

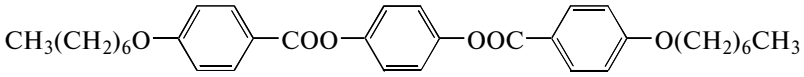
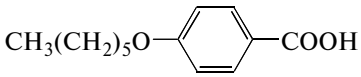
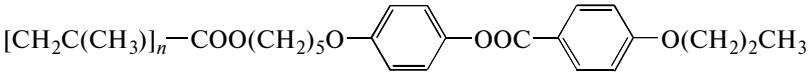
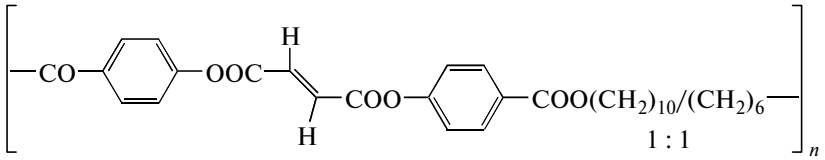
В качестве НЖК использовали жидкий кристалл Н-6 (гидрохинон-*бис*-гептилоксибензоат) и жидкий кристалл Н-13 (*n*-гексилоксибензойная кислота) (РЕАХИМ). ЖК-полимерами служили полиметакрилоилпентилокси-1-фенил-4-*n*-пропоксибензоат (**Р1**) [4] и поли-со-гекса/дека (1 : 1) метиленфумароил-*бис*-4-оксибензоат (**Р2**) [5]. Структура и свойства этих соединений представлены в таблице.

Для приготовления КПЖК рассчитанное количество НЖК и полимера растворяли в хлороформе, затем растворитель упаривали. Образец КПЖК помещали в измерительную ячейку с плоскопараллельными гранями (зазор – 10 мкм), нагревали со скоростью 10 град/мин до изотропного расплавленного состояния, выдерживали 10 мин, а затем охлаждали со скоростью 1 град/мин.

Процесс фазового разделения при охлаждении изотропного расплава КПЖК изучали с использованием цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру поляризационного оптического микроскопа “Boetius” с нагревательным столиком (ГДР). Статистический анализ размеров нематических капель НЖК выполняли с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, США). Аналитическое описание полученных гисто-

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

Структура и температуры фазовых переходов компонентов КПЖК

Соединение	Структура	Фазовое поведение
H6		*Cr* 120 *N* 195 *I*
H13		*Cr* 104 *N* 151 *I*
P1		*G* 45 S_A116 *N* 120 *I*
P2		*Cr* 142 S_A 208 *I*

Примечание. *Cr* – кристалл, *G* – стекло, *N* – нематик, S_A – смектик А, *I* – изотропный расплав.

грамм проводили с использованием модели обратимой агрегации.

В основе модели лежат принципы равновесной необратимой термодинамики, позволяющие получить статистическое распределение $h(s)$ агрегатов по размеру s в следующем виде [6, 7]:

$$h(s) = as^2 \exp\left(-\frac{s\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где a – нормировочный параметр, s – характеристический размер агрегатов, Δu_0 – энергия агрегации, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Уравнение (1) хорошо зарекомендовало себя, в частности, при изучении кинетики фазового разделения в ранее изученных ЖК-системах [8–12].

Выбрав в качестве s площадь капель нематической фазы на фотографиях, можно определить их среднее значеие

$$\langle s \rangle = \frac{\int_0^\infty sh(s)ds}{\int_0^\infty h(s)\,ds} = \frac{3KT}{\Delta u_0}, \quad (2)$$

а затем средний диаметр

$$\langle d \rangle = 2\sqrt{\frac{\langle s \rangle}{\pi}} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование КПЖК обусловлено процессами фазового разделения и фазовых переходов в системе полимер–НЖК и, как следствие, контролируется термодинамикой этих процессов, в частности величиной парных взаимодействий НЖК–мономерное звено или параметром растворимости [13]. Понятно, что максимальная растворимость НЖК в полимере наблюдается тогда, когда параметры растворимости полимера и НЖК совпадают или максимально близки, что возможно в случае близости молекулярного строения НЖК и мономерного звена. При образовании КПЖК существует два концентрационных предела для НЖК. Если концентрация НЖК мала, при понижении температуры капли ЖК-фазы в КПЖК не образуются, так как НЖК полностью растворим в полимерной матрице, и фазовое разделение не происходит. В области оптимальных для образования КПЖК концентраций с увеличением доли НЖК растет плотность и величина ЖК-доменов. Однако существует верхний концентрационный предел, по достижении которого образуется непрерывная ЖК-фаза вместо необходимой для структуры КПЖ, а именно ЖК-капли, разделенные полимерной стенкой [1].

При использовании H6 в качестве НЖК близость его структуры и структуры мезогенных фрагментов обоих полимеров приводит к тому, что при всех концентрациях наблюдается полная смешиваемость, и фазового разделения не наблюдается (рис. 1). Следовательно, для формирования КПЖК в широком концентрационном диапазоне необходимо, чтобы параметры раство-

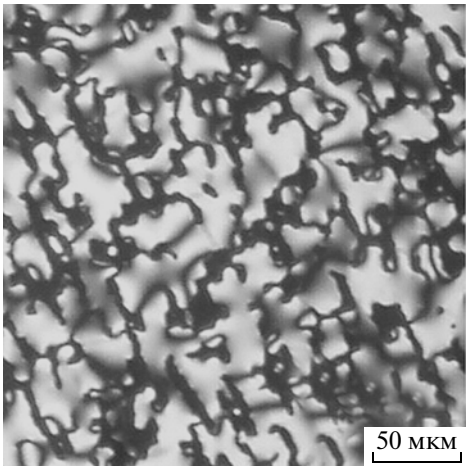


Рис. 1. Фрагмент микрофотографий КПЖК на основе Р2 и Н6 (50 мас. %.), полученных в процессе фазового разделения изотропного расплава компонентов КПЖК через 1300 с момента начала охлаждения.

римости (а, следовательно, и структура) НЖК и полимера значительно различались. Это и предопределило выбор в качестве НЖК соединения Н13, которое, кроме всего прочего, способно к формированию водородных связей, что вносит дополнительный вклад в разность межмолекулярных взаимодействий.

На рис. 2 представлены фотографии текстур, наблюдаемые при фазовом переходе изотропная жидкость–нематик для смесей Р1/Н13 и Р2/Н13 в процессе их охлаждения, а на рис. 3 в виде гистограмм приведены результаты статистической обработки микрофотографий образцов КПЖК и их описание в рамках модели обратимой агрегации. Как видно, нематические капли образуют единый статистический ансамбль. Аналитическое описание статистических распределений позволило определить средний размер капель, а также долю нематической фазы в каждый момент времени. Зависимость среднего диаметра нематических капель от времени охлаждения в образцах КПЖК с различным содержанием НЖК показана на рис. 4. Отметим, что процесс фазового разделения в чистом НЖК (т.е. в отсутствие полимерной матрицы) происходит гораздо быстрее – за 2–5 с [8].

Согласно общепринятым представлениям и нашим предыдущим исследованиям [8–12, 14], кинетика роста капель ЖК-фазы протекает в две

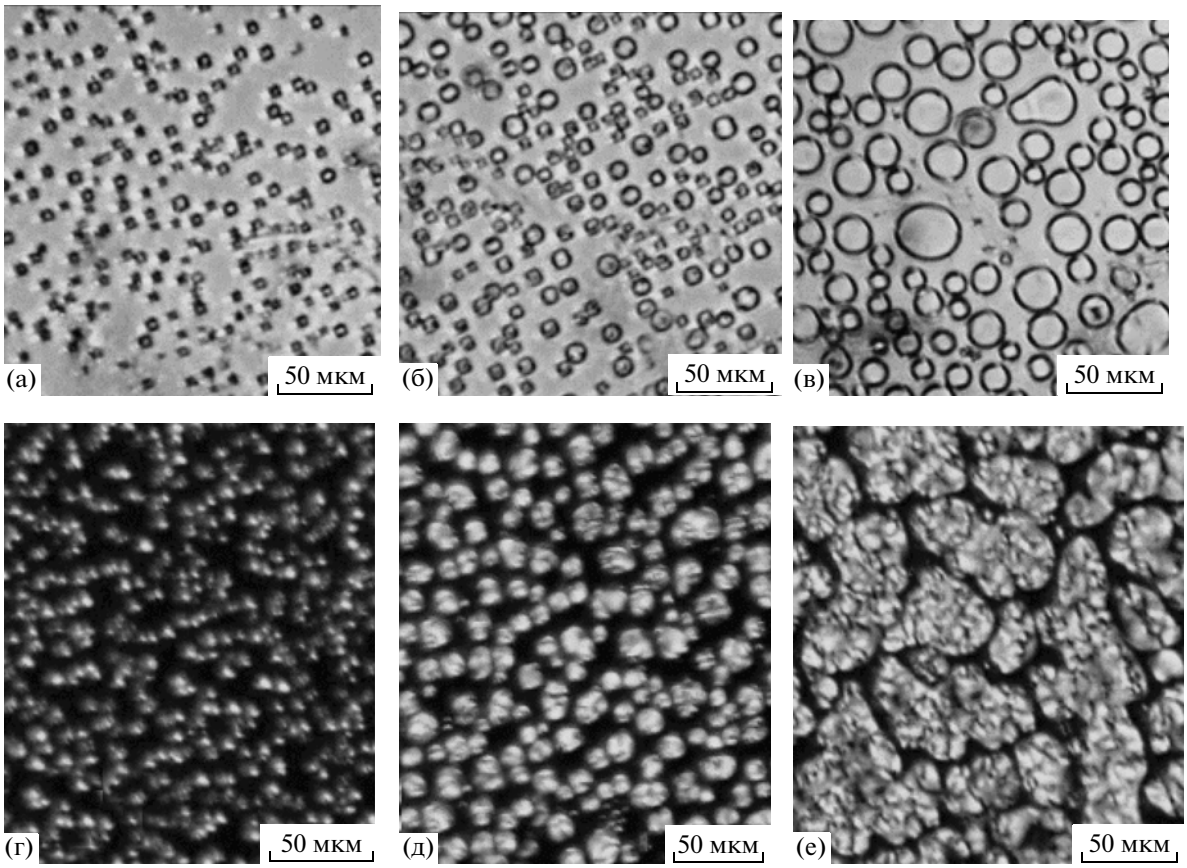


Рис. 2. Фрагменты микрофотографий КПЖК Р1-67 (а–в) и КПЖК Р2-50 (г–е), полученных в процессе охлаждения изотропного расплава через 89 (а), 277 (б), 810 (в), 300 (г), 750 (д) и 1300 с (е) с момента начала охлаждения.

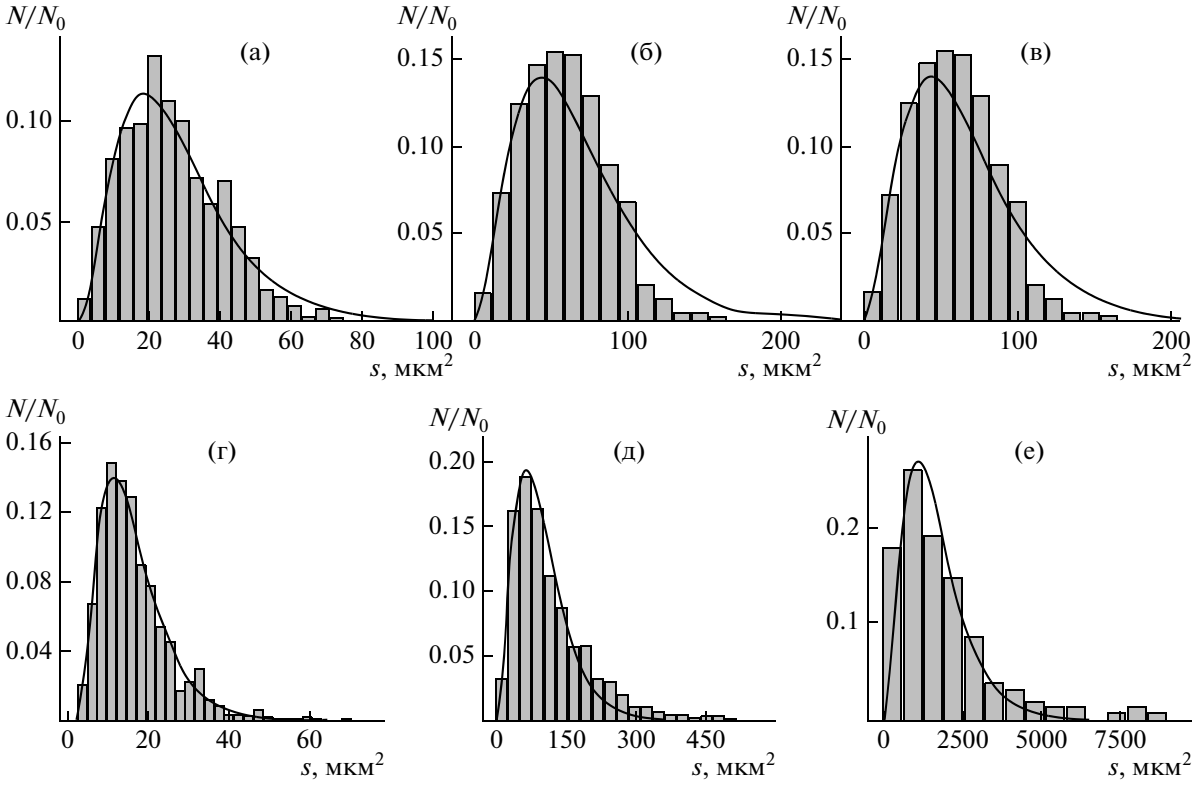


Рис. 3. Статистическое распределение размера нематических капель, представленных на рис. 2, и их аналитическое описание уравнением (1).

стадии: 1) зарождение и быстрый рост капель; 2) их коалесценция. Для исследованных систем также характерны обе стадии, однако по завершении второй стадии резко увеличивался размер ЖК-фазы с образованием "муаровой структуры" вследствие взаимопроникновения полимерного и низкомолекулярного совместимых компонентов. Подобные структуры наблюдали как экспериментально для смеси НЖК–ЖК-полимер с мезогенными группами в боковой цепи [3], так и при компьютерном моделировании при использовании совместимых ЖК-компонентов КПЖК, точнее, в случае, когда вместо ЖК-полимера рассматривалась анизотропная среда [15]. При компьютерном моделировании конечный размер элементов нематической фазы практически не зависел от соотношения компонентов. Однако в реальности кинетика формирования упорядоченной фазы зависит от соотношения компонентов: при повышении доли полимера вязкость системы увеличивается, и полимерная матрица накладывает большие кинетические ограничения на рост образующейся ЖК-фазы. В результате процесс фазового разделения замедляется, что особенно проявляется в случае "жесткой" полимерной матрицы [16]. Следует особо подчеркнуть, что все эти ранее проведенные исследования касались нематических (либо холестерических) систем. В то же время наш анализ показывает, что поведение КПЖК с разными матрицами (Р1 и Р2) различно. Поэтому представленные на рис. 4 данные будут обсуждаться отдельно.

Для исследованных КПЖК будем использовать следующие обозначения: Р1-Х, где первый символ обозначает используемый полимер, а Х – весовую долю НЖК компонента в КПЖК.

Как видно на рис. 4а, для КПЖК на основе Р1 на кинетических кривых, как и для обычных НЖК, можно обнаружить две стадии роста размера нематических капель [6–10], т.е. "гибкая" матрица нематического ЖК-полимера Р1 с мезогенными группами в боковой цепи не приводит к появлению каких-либо особенностей в процессе термически инициированного фазового разделения в КПЖК по сравнению с фазовым разделением при переходе изотропная жидкость–нематик в НЖК. Тем не менее для композиций Р1-75 и Р1-83 по окончании второй стадии может быть выделен дополнительный режим, связанный с возможным переходом нематик–смектик полимерной матрицы.

Для аналитического описания кинетики роста НМЖ в КПЖК на основе Р1 использовали универсальный закон роста кластеров в виде [15]

$$\langle d \rangle = ct^n, \qquad (4)$$

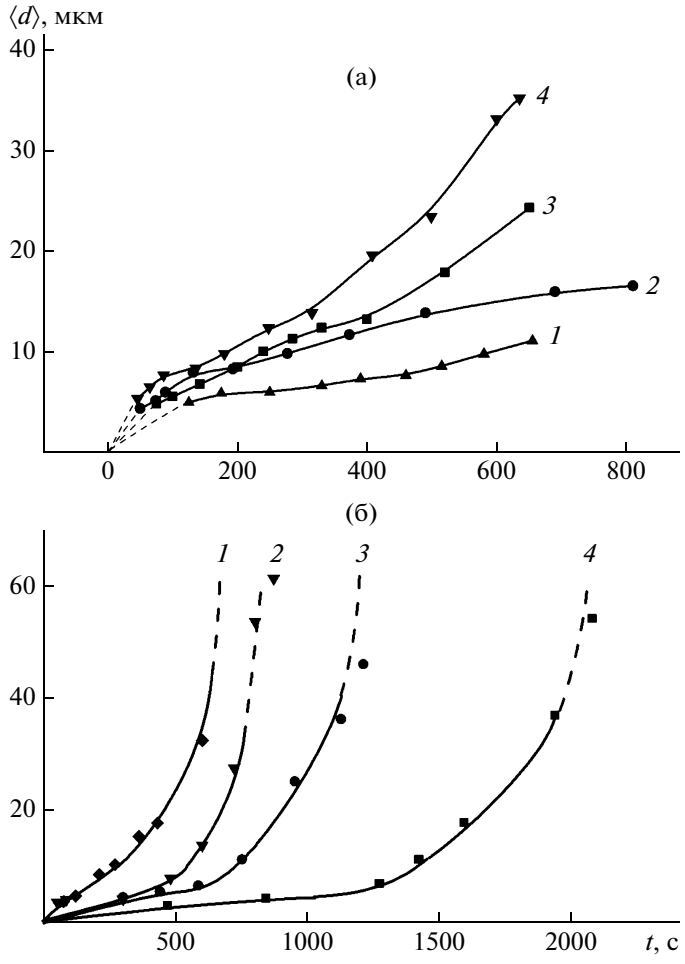


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра капель НЖК от времени охлаждения для КПЖК Р1-50 (*1*), Р1-67 (*2*), Р1-75 (*3*), Р2-83 (*4*) (а) и Р2-33 (*1*), Р2-50 (*2*), Р2-75 (*3*), Р2-83 (*4*) (б).

который успешно применялся для всех исследованных ранее систем [8–12]. С этой целью экспериментальные результаты, приведенные на рис. 4а, были построены в логарифмических координатах (рис. 5). Действительно, в координатах $\ln d$–$\ln t$ для всех КПЖК на основе Р1 наблюдаются линейные участки двух стадий кинетики роста НЖК: непродолжительной стадии зарождения и роста капель и стадии коалесценции, между которыми существует переходная область, причем на первой стадии $n \approx 1$, а на второй $n \approx 1/2$. Согласно теоретическим представлениям, $n \approx 1$ соответствует режиму глубокого охлаждения, а $n \approx 1/2$ – диффузионному механизму коалесценции [14].

Анализ рис. 4б для системы Р2-Х также позволяет выделить две стадии термически инициированного фазового разделения. При этом существенно меняются кинетические зависимости. В результате оказывается невозможным описать их универсальным законом роста кластеров. Эту проблему удалось решить, применив стандартное уравнение Аврами [17]

$$Y(t) = 1 - \exp\left(-Kt^n\right), \qquad (5)$$

где Y – доля упорядоченной фазы, t – время, K и n – эмпирические константы. В координатах $\ln(-\ln(1 - Y(t)))$–$\ln t$ экспериментальная зависимость $Y(t)$ “выпрямляется” (рис. 6), что позволяет определить значение показателя степени n.

То, что мы применили уравнение Аврами к исследованной нами системе, не удивительно. Оно используется для описания процесса роста кристаллической фазы из расплава или раствора полимера, т.е. для процесса выделения упорядочен-

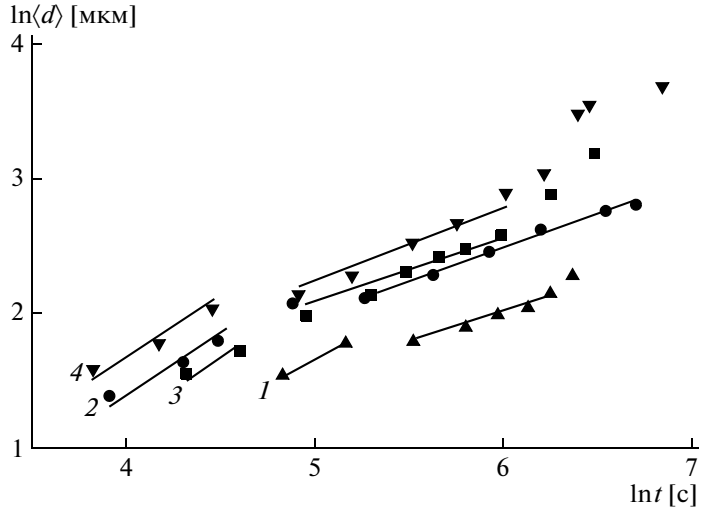


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра капель НЖК от времени охлаждения для КПЖК Р1-50 (*1*), Р1-67 (*2*), Р1-75 (*3*) и Р2-83 (*4*) в логарифмических координатах.

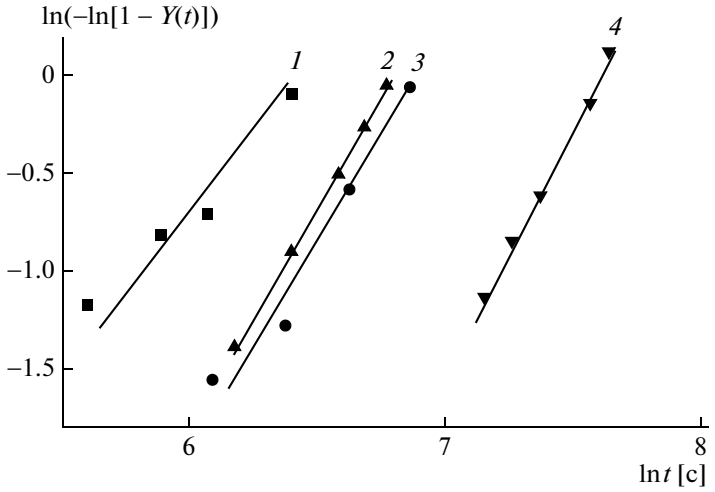


Рис. 6. Зависимость ln{–ln[1 – $Y(t)$]} от логарифма времени охлаждения для Р2-33 (*1*), Р2-50 (*2*), Р2-75 (*3*) и Р2-83 (*4*). Y – количество НЖК, перешедшего в нематик.

ной фазы с размерностью больше двух из раствора (или расплава) полимера. Принципиально аналогичный процесс происходит и в изученной нами системе, так как упорядоченная фаза выделяется из полимерного расплава (раствора). Вообще успешное использование уравнения Аврами для описания многих кинетических процессов связано с тем, что, как показал проведенный анализ, параметры K и n и время начала фазового превращения внутренне согласованы [17]. Из рис. 5 следует, что увеличение доли низкомолекулярного компонента в КПЖК приводит к повышению скорости роста ЖК-фазы в системе. Значение n для системы Р2-Х составило 2.2–2.5 в зависимости от доли НЖК. Согласно литературным данным [18], такие значения параметра n соответствуют диффузному механизму роста упорядоченной фазы при термически контролируемом зародышеобразовании.

В ЖК-системах фазовое разделение обусловлено соотношением энергий межфазного поверхностного взаимодействия и гидродинамического сжатия образующихся капель, что и определяет эволюцию микроструктуры [18]. Поэтому для количественного описания роста анизотропных образований в зависимости от их внутренней структуры и окружения необходимы различные уравнения. Действительно, для характеристики кинетики роста капель ЖК-полимера с мезогенными группами в боковой цепи при переходе изотропная жидкость–смектик Hans и Zugenmaier применяли уравнение Аврами [19], что было мотивировано близостью внутренней структуры смектических доменов и кристаллитов в полимере. Это не может быть обусловлено высокой вязкостью полимерного расплава, так как кинетика роста капель ЖК-полимера с мезогенными группами в основной цепи при переходе изотропная жидкость–холестерик успешно описывается универсальным законом роста кластеров [9], а вязкость расплава для линейного ЖК-полимера всегда много выше таковой для ЖК-полимера с мезогенными группами в боковой цепи независимо от типа мезофазы. Для системы Н13/Р2 полимерная матрица проявляет смектический мезоморфизм [5]. Таким образом, отклонение от универсального закона роста кластеров наблюдается и для случая, когда рост нематических капель ограничен смектическим окружением. Следовательно, кинетику процесса определяет внешнее окружение, а не внутреннее строение растущих агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
2. *Drzaic P.S.* Liquid Crystal Dispersion. Singapore: World Scientific, 1995.
3. *Ahn W., Ha K., Kang S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. V. 458. № 1. P. 191.
4. *Nikonorova N., Borisova T., Barmatov E., Pissis P., Diaz-Calleja R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5784.
5. *Древаль В.Е., Зуев В.В., Котова Е.В., Хохлов П.И., Валегова И.А., Антипов Е.М., Годовский Ю.К., Скороходов С.С., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 369.
6. *Kilian H.G., Metzler R., Zink B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 20. P. 8697.
7. *Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 17. P. 13575.
8. *Зуев В.В., Костромин С.В., Бронников С.В.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 12. С. 1945.

9. *Бронников С.В., Зуев В.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 17.
10. *Костромин С.В., Бронников С.В., Зуев В.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1872.
11. *Зуев В.В., Костромин С.В., Бронников С.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 7. С. 1284.
12. *Bronnikov S., Kostromin S., Zuev V.V.* // Phase Trans. 2010. V. 83. № 4. P. 302.
13. *Chen L.G., Shanks R.* // Liq. Cryst. 2007. V. 34. № 12. P. 1349.
14. *Bray A.J.* // Adv. Phys. 2002. V. 51. № 2. P. 481.
15. *Abukhdeir N.M., Soule R., Rey A.D.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 23. P. 13605.
16. *Bronnikov S., Nasonov A., Racles C., Cozan V.* // Soft Mater. 2008. V. 6. № 3. P. 119.
17. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
18. *Jackson K.A.* Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transition in Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
19. *Hans K., Zugenmaier P.* // Makromol. Chem. 1988. V. 198. № 5. P. 1189.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 560–573

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

УДК 541.64:532.7

ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ

© 2011 г. В. Н. Павлюченко*, С. С. Иванчев, О. Н. Примаченко**, С. Я. Хайкин** , В. Ф. Даниличев*, В. С. Прошина*, В. А. Трунов***, В. Т. Лебедев***, Ю. В. Кульвелис*****

**Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова*
194044 Санкт-Петербург, ул. акад. Лебедева, 6
***Учреждение Российской академии наук Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН*
195197 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14
**** Учреждение Российской академии наук Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН*
188300 Гатчина, Ленинградская обл.

Поступила в редакцию 24.03.2010 г.
Принята в печать 12.08.2010 г.

Методом матричного синтеза при использовании в качестве матрицы лекарственного вещества – цефазолина синтезированы гидрогели на основе сшитых сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата и функциональных мономеров (акриловая кислота или диметиламиноэтилметакрилат), обладающие эффектом памяти. Показано, что полученные гидрогели имеют повышенную сорбционную активность по отношению к целевому лекарственному веществу и при определенных условиях замедленную скорость высвобождения лекарства из гидрогеля (эффект памяти). Синтезированные гидрогели в сочетании с цефазолином можно рассматривать как новую лекарственную форму пролонгированного действия для лечения инфекционных заболеваний.

ВВЕДЕНИЕ

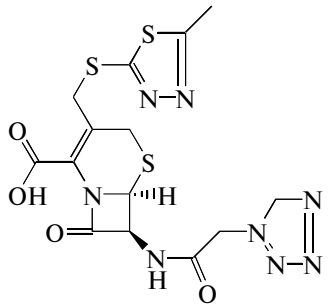
Полимерные гидрогели уже давно успешно используются в качестве носителей лекарственных веществ. Преимущества таких систем связаны с возможностью реализации контролируемого поступления лекарства в соответствующие зоны живого организма и со снижением токсического действия препарата благодаря его постепенному высвобождению из гидрогеля, что исключает возникновение мгновенных высоких локальных концентраций лекарства. При лечении и профилактике офтальмологических заболеваний в качестве полимерного носителя используют гидрогелевые мягкие контактные линзы, насыщенные лекарственными веществами. В дополнение к указанным преимуществам гидрогелей мягкие контактные линзы локализуют зону поступления лекарства в области роговицы, через которую вещество большей частью поступает во внутренние структуры глаза.

Одна из проблем, возникающих при применении мягких контактных линз, заключается в их малой массе (обычно менее 20 мг) и, следовательно, недостаточной сорбционной емкости по отношению к сорбируемым лекарствам. Указанные обстоятельства не всегда позволяют создавать в тканях глаза терапевтически эффективные концентрации лекарственного вещества. Другая проблема обусловлена небольшой толщиной мягких контактных линз (менее 100 мкм), что приводит к быстрому высвобождению лекарства. Эти проблемы решают путем введения в состав полимера различных функциональных групп. Обычно функциональные группы являются ионогенными, что в совокупности с ионным характером лекарственного вещества обеспечивает высвобождение лекарства из гидрогеля по механизму ионного обмена. Принципиально новым подходом, активно развиваемым в последнее время, является создание полимерных гидрогелей, обладающих памятью по отношению к целевому веществу [1–5]. Эффект памяти реализуется путем матричного синтеза полимера в присутствии лекарственного вещества, используемого в качестве матрицы, и экстрагируемого после завершения синтеза. Формируемая нанопористая структура гидрогеля, при правильно выбранных условиях синтеза, приводит к увеличению его сорбционной емкости и снижению скорости высвобождения лекарства. В англоязычной научной литературе полученные таким образом гидрогели называют “imprinted” (впечатанные гидрогели). В дальнейшем мы также будем пользоваться термином “imprinted”, особенно в тех случаях, когда эффект памяти гидрогеля по отношению к лекар-

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

ственному веществу еще не выявлен (на стадиях исследования процессов синтеза и определения параметров набухания гидрогелей в водной среде).

В данной статье описаны синтез и физико-химические свойства новых полимерных гидрогелей, обладающих эффектом памяти. В качестве модельного лекарственного вещества применяли цефазолин (антибиотик из группы цефалоспоринов), структура которого приведена ниже.



Выбор данного вещества обусловлен тем, что цефалоспорины широко используются для лечения и профилактики инфекционных офтальмологических заболеваний. Эти вещества мало токсичны и могут применяться в виде водных растворов с высокой концентрацией лекарства. В работах [6–8] показано, что при насыщении различных гидрогелевых мягких контактных линз из сравнительно концентрированных растворов цефалоспоринов (5–10 мас. %) удается создать лечебные линзы, содержащие достаточно большое количество лекарственного вещества. Недостатком этих линз является слишком быстрое высвобождение цефалоспорина из гидрогеля, что приводит к неэффективному расходованию лекарства, вследствие малого времени контакта вещества с роговицей глаза и его быстрого вымывания из конъюнктивальной полости слезной жидкостью. В связи с этим задачей исследования является не только повышение сорбционной емкости гидрогеля по отношению к целевому веществу, но и определение условий, при которых реализуется высвобождение лекарственного препарата из гидрогеля в пролонгированном режиме.

Основным мономером при получении гидрогелей служил 2-гидроксиэтилметакрилат (**ГЭМА**). Сшивающий мономер – N,N-метиленбисакриламид (**МБАА**), мономеры, содержащие функциональные группы, – акриловая кислота (**АК**) (анионные группы) и 2-диметиламиноэтилметакрилат (**ДМАЭМА**) (катионные группы). Функциональные мономеры вводили в состав сополимера в количестве 3 мол. %. В соответствии с литературными данными [2, 9, 10] применяли повышенные концентрации сшивающего мономера (4 мол. %) для обеспечения достаточной прочности нанопор, которые должны "запомнить" форму молекул лекарственного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Коммерческие продукты ГЭМА при $T_{кип}$ = = 87°C/665 Па, n_D^{20} = 1.4510, АК при $T_{кип}$ = = 886°C/1.33 × 10^4 Па, n_D^{20} = 1.4224, ДМАЭМА фирмы "Lancaster" (Англия) при $T_{кип}$ = 186°C, n_D^{20} = 1.44396 очищали вакуумной перегонкой. МБАА при $T_{пл}$ = 300°C (фирма "Sigma-Aldrich", США) использовали без дополнительной очистки.

Инициатор пероксидисульфат аммония очищали перекристаллизацией из воды. N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин (**ТМЭДА**) (Открытое акционерное общество "Вектон", Санкт-Петербург), $T_{кип}$ = 121.5°C, n_D^{20} = 1.4148 применяли без дополнительной очистки.

Цефазолин – препарат производства Открытого акционерного общества "Биохимик" (Саранск) был взят в виде натриевой соли, хлористый натрий (Открытое акционерное общество "Вектон", Санкт-Петербург) – в виде изотонического раствора (0.9 мас. %), двузамещенный фосфат натрия (Открытое акционерное общество "Вектон") – в виде 0.05 М водного раствора, соляная кислота – в виде 0.1 н раствора.

Для проведения сополимеризации, приготовления растворов и при исследовании физико-химических свойств гидрогелей использовали дистиллированную воду.

Сополимеризация

Сополимеризацию в водной среде осуществляли в формах, изготовленных из фторопласта-4, при 20°C в течение 1.5 ч. Перед проведением сополимеризации реакционные смеси освобождали от растворенного кислорода путем барботажа через растворы инертного газа. При сополимеризации в водной системе пероксидисульфат аммония вводили в реакционную смесь непосредственно перед ее загрузкой в полимерную форму. Сополимеризацию осуществляли практически до полного превращения мономеров в сополимеры. При получении гидрогелей "imprinted" цефазолин вводили в реакционную смесь в расчете 1 : 4 моля звеньев АК. Такое соотношение для многих лекарственных веществ, сочетающихся с сополимерами, содержащими АК, часто является оптимальным [5, 9, 10].

Составы реакционных смесей приведены в табл. 1. Полученные полимерные заготовки представляли собой набухшие в воде пластины толщиной 0.4–0.7 мм, из которых вырубали диски диаметром 12 мм. Диски для удаления остаточных мономеров и растворенного цефазолина промывали в различных водных растворах. Вначале об-

Таблица 1. Рецептуры получения сополимеров

Сополимер	Содержание компонентов, мас. ч.							
	ГЭМА	АК	ДМАЭМА	МБАА	ПА	ТМЭДА	цефазолин	вода
1	92.39	1.67	–	5.94	1.0	0.99	–	49.8
1 “imprinted”	92.39	1.67	–	5.94	1.0	0.99	2.64	49.8
2	90.59	–	3.63	5.78	1.01	0.50	–	50.4
2 “imprinted”	90.59	–	3.63	5.78	1.01	0.50	2.63	50.4
3	88.78	1.77	3.59	5.86	1.02	0.51	–	49.8
3 “imprinted”	88.78	1.77	3.59	5.86	1.02	0.51	2.64	49.8

разцы помещали в дистиллированную воду на 2 суток, затем в раствор фосфата натрия также на 2 суток. После этого образцы промывали в течение суток в 0.1 н HCl и затем снова в дистиллированной воде в течение 2 суток. Полноту удаления цефазолина оценивали по отсутствию в УФ-спектре на стадии заключительной водной промывки поглощения в области 270 нм. После завершения промывания образцы высушивали до постоянной массы при 50°C.

Исследование набухания полимерных образцов в водных растворах

При исследовании набухания сополимеров образцы выдерживали в водных растворах не менее 24 ч. При изучении кинетики набухания образцы периодически извлекали из раствора и удалив с их поверхности влагу фильтровальной бумагой, взвешивали на аналитических весах. Равновесную степень набухания образцов определяли по формуле

$$S_0 = \frac{W_w - W_d}{W_d}, \qquad (1)$$

где W_w – масса влажного образца, W_d – масса сухого образца.

Исследование гидрогелей методом малоуглового рассеяния нейтронов

Метод малоуглового рассеяния нейтронов применяли для изучения структуры полимерных гидрогелей, синтезированных в водной среде. Исследование проводили на дифрактометре “Мембрана-2” в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.03–0.8$ нм$^{-1}$ ($\lambda = 0.3$ нм – длина волны при ширине спектра $\Delta\lambda/\lambda = 0.3$, θ – угол рассеяния нейтронов). Для расшифровки структуры гидрогелей использовали метод изотопного водородно-дейтериевого контрастирования, основанного на большой разнице в амплитудах когерентного ядерного рассеяния для водорода и дейтерия [11]. С этой целью высушенные на воздухе образцы насыщали тяжелой водой D_2O до состояния равновесного набухания в течение длительного времени (не менее суток). В объеме гидрогеля при замене легкой воды H_2O на тяжелую воду D_2O более чем на порядок усиливается контраст в рассеянии нейтронов между цепями сетки и насыщающей ее водой, что и позволяет надежно определять структуру системы. При анализе данных учитывали, что полимерные сетки содержат водород, вносящий в рассеяние значительный некогерентный вклад, пропорциональный концентрации протонов. Согласно химическому составу (табл. 1) содержание водорода в сухой сетке составляло: 7.60, 7.70 и 7.67 мас. % в образцах 1, 2 и 3 соответственно.

Чтобы выбрать оптимальные условия измерений, для образцов гидрогелей в виде пластин толщиной $d \approx 0.7–0.9$ мм определяли величины пропускания Tr – доли нейтронов, прошедших через образцы без рассеяния. Такие условия реализуются при толщине образцов $d_S = 1.5–1.8$ мм (исходные пластины складывали вдвое). При этом пропускание нейтронов Tr составляет 0.58–0.66, а величина некогерентного вклада $b = 0.07–0.08$ см$^{-1}$. Выбранную толщину исследуемых объектов $d_S = 2d$ учитывали при расчете сечений рассеяния в абсолютных единицах (на 1 см^3 объема гидрогеля) $d\sigma/d\Omega = (I_S/I_w)(d_w/d_S)d\sigma_w/d\Omega$ с использованием в качестве эталона известного сечения рассеяния $d\sigma_w/d\Omega$ слоя легкой воды толщиной $d_w = 1$ мм. Здесь I_S – интенсивность рассеяния от образца гидрогеля толщиной d_S.

Исследование поглощения цефазолина гидрогелями из водных растворов и его последующего высвобождения в изотонический раствор NaCl

При исследовании сорбции цефазолина образец сополимера массой 50–80 мг помещали в определенное количество (5–7 мл) разбавленного раствора лекарственного вещества (50 мг/л) и периодически производили измерение в растворе концентрации вещества. Процесс проводили до прекращения изменения концентрации цефазолина в растворе. Это событие считали моментом

Таблица 2. Равновесная степень набухания сополимеров в водной среде

Сополимер	Значения S_0, г/г			
	вода	раствор фосфата натрия	раствор HCl	раствор NaCl
1	0.779	0.825	0.495	0.709
1 “imprinted”	0.783	0.764	0.653	0.818
2	0.664	0.565	0.859	0.587
2 “imprinted”	0.799	0.698	1.079	0.695
3	0.972	0.712	0.852	0.681
3 “imprinted”	1.016	0.718	1.000	0.786

установления равновесной сорбции цефазолина гидрогелем. Количество W цефазолина, поглощенного образцом, рассчитывали по формуле

$$W = (C_0 - C)V, \quad (2)$$

где C_0 и C – начальная и текущая концентрации цефазолина в растворе, V – объем раствора. Символом W_0 обозначали количество цефазолина (мг), поглощенного образцом к моменту достижения равновесной сорбции. Величину сорбции лекарства w_0 (в 1 мг цефазолина на 1 см^3 гидрогеля) вычисляли по формуле

$$w_0 = w_0'\rho/(S_0 + 1), \quad (3)$$

где ρ – плотность гидрогеля, w_0' – сорбция лекарства (в 1 мг цефазолина на 1 г высушенного гидрогеля). Плотность гидрогеля находили при допущении, что этот параметр является аддитивной величиной, используя данные по плотности сополимеров (1.29 г/см^3 [12]) и их степени набухания.

Концентрацию цефазолина в водных растворах определяли методом УФ-спектроскопии с помощью спектрофотометра СФ-2000 (Акционерное общество закрытого типа ОКБ “Спектр”, Санкт-Петербург). Измерения производили при длине волны 270 нм, соответствующей максимуму поглощения света. Предварительно получали калибровочную зависимость, из которой рассчитывали коэффициент экстинкции цефазолина (1.179×10^4 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$).

Высвобождение цефазолина из образцов, достигших равновесного насыщения, в определенное количество (100–200 мл) изотонического раствора NaCl изучали, периодически определяя концентрацию цефазолина в растворе. Момент установления в растворе постоянной концентрации лекарства считали моментом установления равновесия. В условиях эксперимента (отношение объемов гидрогеля и раствора менее 10^{-3}) этот момент соответствовал практически полному высвобождению цефазолина из гидрогеля, на что указывало отсутствие в спектре гидрогеля поглощения при $\lambda = 270$ нм. Таким образом, в опытах по десорбции цефазолина можно также определять W_0 и w_0. Так как в опытах по десорбции отобранные пробы не возвращали в исходный раствор, количество лекарственного вещества, высвободившегося из гидрогеля к моменту отбора пробы, вычисляли по формуле

$$W = C_N\left[V_0 - (N-1)P\right] + \sum_{i=1}^{N-1} C_{N-1}P, \quad (4)$$

где V_0 – начальный объем изотонического раствора NaCl, N – порядковый номер пробы, P – объем пробы (2.42 мл), C_N – концентрация цефазолина в растворе в момент отбора пробы с номером N.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Набухание синтезированных сополимеров в водных растворах

Из табл. 2 видно, что гидрогели “imprinted” имеют более высокую степень набухания по сравнению с исходными гидрогелями, полученными в отсутствие цефазолина. Этот результат может быть связан с тем, что цефазолин как высоко гидрофильное вещество с достаточно большой ММ (454 г/моль) оказывает влияние на структуру гидрогеля. Аналогичные результаты приведены в работе [13]. В цитируемой работе описаны гидрогели “imprinted” на основе сополимеров ГЭМА–АК–МБАА, полученные также в водной среде, в которых в качестве матрицы использовался 5-фторурацил. Авторы отмечают, что гидрогели “imprinted” имеют более высокую степень набухания по сравнению с аналогичными гидрогелями, синтезированными в отсутствие 5-фторурацила. В то же время гидрогели, полученные в массе или органическом растворителе в присутствии лекарства, имеют те же параметры набухания, что и обычные гидрогели аналогичного химического состава [9, 10]. Приведенные данные позволяют предположить, что изменение параметров набухания гидрогелей связано с гидратацией лекарственного вещества и образованием гидрогелей с большим общим объемом пор.

Набухание гидрогелей в воде и водных растворах электролитов зависит от химического строе-

Таблица 3. Степень набухания гидрогелей в растворах цефазолина

Гидрогель	Степень набухания, г/г		
	1.5*/4.88**	5.0*/4.63**	10.0*/4.63**
1	0.733	0.873	1.146
1 “imprinted”	0.880	1.247	1.538
2	0.656	0.808	0.894
2 “imprinted”	0.799	0.976	1.625
3	0.733	0.811	0.976
3 “imprinted”	0.795	1.083	1.299

* Концентрация цефазолина, мас. %.
** Концентрация pH раствора.

ния сополимера. Поскольку синтезированные сополимеры имеют практически одно и то же содержание звеньев ГЭМА и сшивающего мономера МБАА, их различия в способности набухать в воде связаны прежде всего с типом звеньев функционального мономера. Наиболее высокой степенью набухания в воде обладают амфолитные гидрогели, содержащие оба типа функциональных групп (карбоксильные и аминные), общее мольное содержание которых в 2 раза выше, чем в анионных и катионных гидрогелях. Хотя следует заметить, что степень набухания амфолитных гидрогелей не является аддитивной величиной, если ее сопоставить с данными по набуханию карбоксил- и аминосодержащих гидрогелей. Величина степени набухания гидрогелей в растворах электролитов в принципе имеет ожидаемые значения, которые детального обсуждения не требуют. Все исходные гидрогели в изотоническом растворе хлористого натрия имеют меньшие величины S_0 по сравнению с соответствующими параметрами в воде. Анионные гидрогели в кислых растворах заметно коллапсируют, тогда как катионные имеют наиболее высокие параметры набухания. В растворе фосфата натрия (pH 8.1) наиболее сильно набухают анионные гидрогели. Амфолитные гидрогели имеют достаточно высокие величины S_0 во всех типах использованных водных растворов.

Ранее [6–8, 12] было показано, что наличие цефалоспоринов в водном растворе усиливает набухание некоторых гидрогелей вследствие дополнительной гидратации, обусловленной присутствием в гидрогеле высоко гидрофильных лекарственных веществ. Этот факт имеет принципиальное значение, так как дополнительное набухание гидрогеля может вызвать изменение его сорбционной активности по отношению к целевому лекарственному веществу. Поэтому целесообразно изучить набухание как обычных, так и гидрогелей “imprinted” в зависимости от концентрации цефазолина в растворе. Из данных табл. 3 видно, что для всех типов синтезированных гидрогелей характерно увеличение степени набухания в растворах цефазолина при повышении концентрации лекарственного вещества, причем более сильно эффект выражен для гидрогелей “imprinted”. Отметим, что в большинстве случаев степень набухания у анионных гидрогелей (1 и 1 “imprinted”) несколько выше, чем у катионных (2 и 2 “imprinted”), несмотря на относительно невысокие значения pH растворов цефазолина (в растворах HCl наблюдается обратная закономерность).

Транспорт воды в полимерном гидрогеле связан с различными механизмами, главными из которых являются простая диффузия и релаксационные явления в набухающем полимере. Если перенос обусловлен преимущественно указанными процессами, то кинетика набухания гидрогеля может быть описана уравнением

$$S/S_0 = kt^n, \quad (5)$$

где S – степень набухания гидрогеля в момент времени t, k – константа, связанная с параметрами взаимодействия полимер–диффундирующее вещество, n – показатель, характеризующий механизм переноса вещества. Если транспорт вещества осуществляется по диффузионному механизму, то показатель n близок к 0.5. Строго говоря, он немного зависит от формы гидрогеля (отношение диаметра к толщине диска), но для тонких дисков при величине указанного отношения больше 20 изменяется в не очень широких пределах (0.48–0.50) [14]. Если перенос вещества лимитируется релаксационными явлениями, то $n = 1$. Иногда величина n более 0.5, но менее 1. Это значит, что одновременно работают оба механизма.

При диффузионном переносе вещества по уравнению (6) можно вычислить коэффициент диффузии D вещества, диффундирующего в гидрогель:

$$k = 4\left(\frac{D}{\pi l^2}\right)^{0.5} \quad (6)$$

(l – толщина образца). Обычно мы вычисляли D при $t = t_{1/2}$, т.е. в момент, когда S образца достигала половины равновесной величины S_0, по уравнению

$$D = \frac{0.25\pi l^2}{16 t_{1/2}}, \quad (7)$$

На рис. 1 приведены типичные кинетические зависимости набухания гидрогелей. Угол наклона линейной части зависимости, построенной в логарифмических координатах, позволяет вычислить параметр n. Как показано в табл. 4, во всех случаях величина n близка к 0.5, что указывает на диффузионный характер переноса воды в гидро-

гелях. Вычисленные коэффициенты диффузии воды немного ниже величин, приводимых для других гидрогелей [13, 15]. Возможно, это обусловлено высокой плотностью сшивки изучаемых нами гидрогелей вследствие большого содержания сшивающего мономера в сополимере. Интересно также отметить, что для гидрогелей "imprinted" величина D несколько ниже, чем для обычных гидрогелей того же химического состава. Для всех гидрогелей характерно снижение коэффициентов диффузии воды при введении в раствор цефазолина. В этих случаях, по-видимому, величину D следует рассматривать как эффективную, в связи с тем что степень набухания определяется по массе образца, которая обусловлена наличием в образце не только воды, но и цефазолина.

Нейтронные исследования гидрогелей

Данные по набуханию гидрогелей дают представление о степени влияния лекарственного вещества на общий объем пор, которые могут быть заполнены водой. Нейтронные исследования позволяют получить сведения о внутренней структуре гидрогелей с оценкой размера пор в зависимости от условий синтеза полимеров. Ниже приведены результаты изучения гидрогелей, набухших в тяжелой воде, методом малоуглового рассеяния нейтронов.

Сравнение импульсных зависимостей сечений рассеяния $d\sigma(q)/d\Omega$ для серии гидрогелей 1–3 (а также 1–3 "imprinted") (рис. 2) показывает, что в случае анионных гидрогелей 1 и 1 "imprinted" сечения рассеяния возрастают с уменьшением импульса при $q \le 0.2$ нм$^{-1}$ на два порядка относительно постоянного уровня некогерентного сечения, $d\sigma/d\Omega \to b \sim 0.1$ см$^{-1}$ при $q \approx 0.6$–0.8 нм$^{-1}$, связанного в основном с наличием протонов в составе полимеров. В отличие от гидрогелей 1 и 1 "imprinted", катионные (2 и 2 "imprinted") и амфолитные (3, 3 "imprinted") гидрогели демонстрируют меньший рост сечений рассеяния (1–1.5 порядка) без радикального изменения характера импульсных зависимостей $d\sigma/d\Omega$: в верхней части диапазона q (0.4–0.8 нм$^{-1}$) вклады некогерентного фона и когерентной компоненты, несущей информацию о структуре гидрогеля, сопоставимы.

Указанные различия величин и поведения сечений рассеяния $d\sigma(q)/d\Omega$ свидетельствуют о том, что в гамме гидрогелей образцы 1 и 1 "imprinted" обладают наиболее масштабными структурами. Чтобы получить представление о размерах элементов этих структур, данные для гидрогелей 1 и 1 "imprinted" были аппроксимированы моделью Гинье в трехмодовом приближении

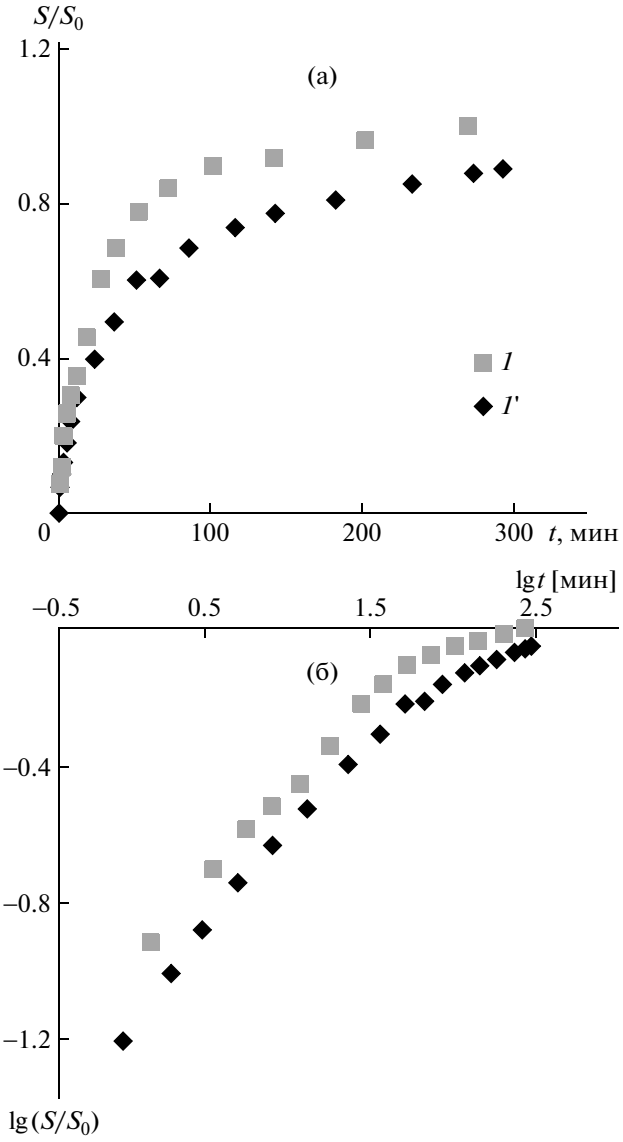


Рис. 1. Кинетические зависимости набухания в растворе цефазолина (5 мас. %) для гелей 1 (*1*) и 1 "imprinted" (*1'*) в линейных (а) и логарифмических координатах (б).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^{3} \sigma_{0i} e^{-(qR_{gi})^2/3} + b, \qquad (8)$$

где b – вклад некогерентного фона, σ_{0i} – парциальные когерентные сечения рассеяния в пределе $q \to 0$, а R_{gi} – радиусы инерции наблюдаемых в рассеянии структурных элементов гидрогеля (ячейки сетки и другие поры, заполненные водой) (табл. 5).

Данные для гидрогелей 2, 3 и 2 "imprinted", 3 "imprinted" описываются той же функцией (8), но с использованием констант

Таблица 4. Кинетические параметры набухания гидрогелей в воде и растворе цефазолина (5.0 мас. %)

Гидрогель	Среда для набухания	l, мм	n	$-\lg k$	$t_{1/2}$, мин	$D \times 10^7$, см^2/с
1	Вода	0.55	0.53	0.991	20.0	1.23
1 “imprinted”	»	0.55	0.55	1.038	21.0	1.18
2	»	0.63	0.55	1.115	30.2	1.07
2 “imprinted”	»	0.47	0.55	1.111	29.7	0.61
3	»	0.56	0.44	0.850	17.7	1.45
3 “imprinted”	»	0.56	0.44	0.862	18.9	1.36
1	Раствор цефазолина	0.55	0.49	0.969	23.1	1.07
1 “imprinted”	То же	0.55	0.51	1.130	43.3	0.57
2	»	0.63	0.46	1.005	34.0	0.96
2 “imprinted”	»	0.47	0.47	1.014	33.5	0.54
3	»	0.56	0.53	1.051	25.4	1.01
3 “imprinted”	»	0.56	0.50	1.132	46.7	0.55

$$b_{\text{H}} = b(N_{\text{H}}/N), \quad (9)$$

вычисленных из экспериментальных значений b для гидрогелей 1 и 1 “imprinted” (табл. 5) с поправками на разную степень набухания образцов. Здесь N_{H}/N – отношение объемной концентрации протонов в гидрогелях 2, 3 и 2 “imprinted”, 3 “imprinted” к аналогичной величине для гидрогеля 1. Учитывая, что массовые содержания протонов во всех сухих полимерах практически одинаковые, а плотности полимеров и гидрогелей также являются близкими друг к другу, получаем оценку

$$N_{\text{H}}/N = (W_{d\text{H}}/W_{w\text{H}})/(W_d/W_w), \quad (10)$$

где W_d/W_w – отношение массы сухого и набухшего образца 1, а $W_{d\text{H}}/W_{w\text{H}}$ – аналогичное отношение для гидрогелей 2, 3 и 2 “imprinted”, 3 “imprinted”. Данные по сечениям рассеяния гидрогелей 2, 3 и 2 “imprinted”, 3 “imprinted” были аппроксимированы функцией (8) с использованием констант b_H. Полученные параметры σ_{0i} и R_{gi} приведены в табл. 5.

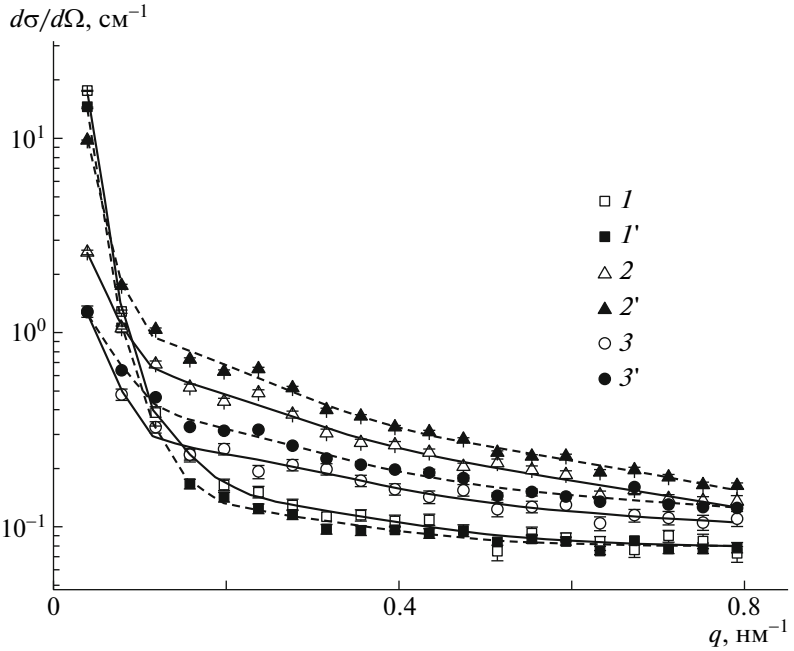


Рис. 2. Импульсные зависимости сечений рассеяния $d\sigma(q)/d\Omega$ для набухших в тяжелой воде гидрогелей 1 (*1*), 1 “imprinted” (*1'*), 2 (*2*), 2 “imprinted” (*2'*), 3 (*3*), 3 “imprinted” (*3'*). Линиями показана аппроксимация данных функцией (9) для образцов 1–3 (сплошные) и 1–3 “imprinted” (пунктирные).

Таблица 5. Параметры гинье-аппроксимации кривых рассеяния нейтронов на образцах гидрогелей функцией (9)

Гидрогель	I_{01}, см$^{-1}$	R_{g1}, нм	I_{02}, см$^{-1}$	R_{g2}, нм	I_{03}, см$^{-1}$	R_{g3}, нм	b, см$^{-1}$
1	0.10 ± 0.02	4.8 ± 0.8	0.9 ± 0.3	16.8 ± 1.9	51.2 ± 1.8	45.5 ± 0.9	0.083 ± 0.004
1 “imprinted”	0.074 ± 0.014	5.3 ± 0.7	1.4 ± 0.6	21.0 ± 2.0	46.0 ± 4.0	48.0 ± 2.0	0.083 ± 0.002
2	0.24 ± 0.03	2.6 ± 0.2	0.43 ± 0.04	7.4 ± 0.7	3.3 ± 0.2	31.4 ± 1.1	0.075
2 “imprinted”	0.332 ± 0.015	2.46 ± 0.07	0.76 ± 0.02	7.7 ± 0.2	20.7 ± 0.3	39.6 ± 0.3	0.068
3	0.06 ± 0.05	2.0 ± 1.2	0.16 ± 0.04	5.5 ± 1.3	1.69 ± 0.16	31.2 ± 1.8	0.082
3 “imprinted”	0.10 ± 0.02	1.9 ± 0.3	0.256 ± 0.018	6.1 ± 0.5	1.32 ± 0.08	27.3 ± 1.1	0.081

Из кривых рассеяния с вычтенным некогерентным фоном b с помощью программы “gnom” пакета программ ATSAS [16] восстановлены корреляционные функции в прямом пространстве в зависимости от расстояния $\gamma(R)$. На рис. 3 показаны корреляционные функции в сферическом представлении $P(R) = \gamma R^2$, которые описывают корреляции плотности длины когерентного рассеяния в сферических слоях на расстоянии радиуса R вокруг любой выбранной частицы. Такое представление позволяет судить о наличии корреляций рассеивающих объектов разных размеров, которыми являются поры, заполненные тяжелой водой.

Гидрогели 1 и 1 “imprinted” (анионные) не сильно отличаются друг от друга и имеют широкое распределение рассеивающих объектов по размерам (до 95–100 нм) с преобладанием корреляций объектов средних размеров (около 50 нм) (рис. 3а). Гидрогель с памятью имеет немного меньшую интенсивность корреляций, что говорит о немного меньшем количестве объектов рассеяния, но их размеры и распределение для двух образцов одинаковы.

Гидрогели 2 и 2 “imprinted” (катионные) сильно различаются (рис. 3б), что определяется их значительной разницей по степени набухания и содержанию воды. Эти гидрогели содержат рассеивающие объекты с размерами до 80 нм. В гидрогеле 2 велика доля объектов небольшого и среднего размера, до 40 нм. В гидрогеле 2 “imprinted” преобладают объекты с размерами 40–60 нм. Иначе говоря, при введении в катионные гидрогели цефазолина значительно меняется их структура – сохраняются поры небольшого размера и значительно увеличивается количество пор большего размера. Гидрогель становится более пористым, что увеличивает его способность к влагопоглощению.

В амфифильных гидрогелях 3 и 3 “imprinted” (рис. 3в) наблюдаются корреляции с размерами до 80 нм, причем в гидрогеле 3 содержатся объекты как небольшого размера (3–5 нм), так и более крупные (30–50 и 70 нм). В гидрогеле 3 “imprinted” наблюдается смещение корреляций в сторону меньших размеров, преобладают объекты небольших (3–5 нм) и средних размеров (20–40 нм).

Сами кривые рассеяния с вычтенным некогерентным фоном b наилучшим образом описываются моделью

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A}{q^4} + \frac{B}{1 + (qR_C)^2}, \qquad (11)$$

где первое слагаемое относится к плотным объектам больших размеров, отвечающим рассеянию на самых малых импульсах q. Такие объекты состоят из более рыхлых небольших ячеек полимерной сетки, описываемых вторым слагаемым и имеющих размер порядка радиуса корреляции R_C (рис. 4; табл. 6). Параметр A пропорционален площади поверхности больших образований, а коэффициент B зависит от количества малых ячеек.

Такая обработка позволила установить двухуровневый характер строения гидрогелей и оценить радиусы ячеек сетки (на уровне ≈4–7 нм). При этом подтверждаются выводы, сделанные из анализа корреляционных функций. Так, для анионных гидрогелей наличие цефазолина при синтезе приводит к некоторому уменьшению количества рассеивающих объектов. Для катионных гидрогелей “imprinted” наблюдается сильный рост количества ячеек и больших образований, заполненных водой, что объясняет большие различия величин S_0 для образцов 2 и 2 “imprinted”. В амфифильных гидрогелях с памятью увеличивается количество малых ячеек и уменьшается ко-

Таблица 6. Параметры аппроксимации функцией (12) кривых рассеяния нейтронов на образцах гидрогелей

Гидрогель	$A \times 10^5$, см$^{-1}$ нм$^{-4}$	B, см$^{-1}$	R_C, нм
1	4.42 ± 0.02	0.18 ± 0.04	6.7 ± 1.1
1 “imprinted”	3.673 ± 0.015	0.11 ± 0.03	6.9 ± 1.3
2	0.461 ± 0.018	0.83 ± 0.03	4.58 ± 0.13
2 “imprinted”	2.246 ± 0.013	1.108 ± 0.016	4.28 ± 0.05
3	0.241 ± 0.017	0.30 ± 0.02	4.1 ± 0.3
3 “imprinted”	0.212 ± 0.011	0.454 ± 0.014	4.07 ± 0.11

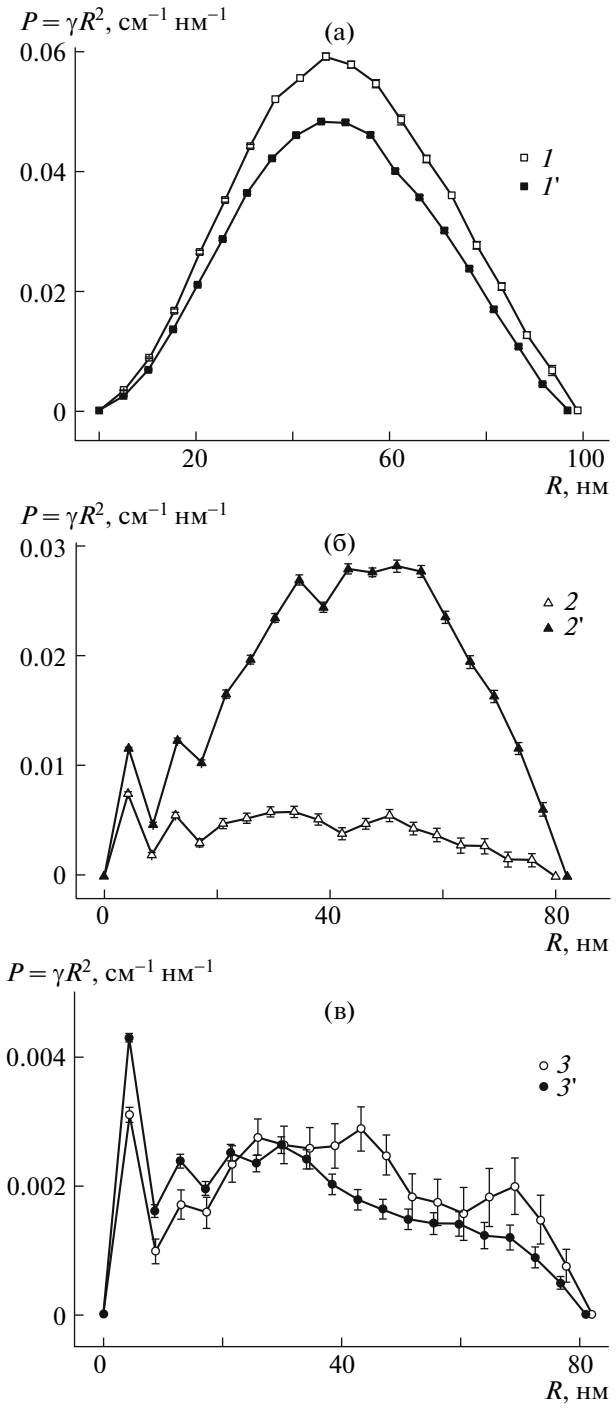


Рис. 3. Корреляционные функции, восстановленные из кривых рассеяния, для образцов 1 и 1 "imprinted" (*1*, *1'*) (а), 2 и 2 "imprinted" (*2*, *2'*) (б), 3 и 3 "imprinted" (*3*, *3'*) (в).

личество больших образований, при этом размеры самих ячеек (R_C) остаются практически неизменными.

Таким образом, показана связь эффекта памяти при использовании целевого лекарственного вещества (цефазолина) с внутренним строением гидрогелей, в зависимости от их состава. В анионных образцах при введении цефазолина при синтезе наблюдается незначительное изменение количества пор, способных удерживать воду. В катионных гидрогелях при этом значительно увеличиваются количество и средние размеры пор, что приводит к увеличению степени набухания образца при насыщении водой. В амфифильных образцах введение цефазолина при синтезе приводит к уменьшению среднего размера пор при мало изменяющейся степени набухания гидрогеля в насыщенном состоянии, что указывает на сохранение общего объема пор.

Сорбция цефазолина гидрогелями

При определении равновесной сорбции цефазолина в большинстве случаев данные получали из экспериментов по десорбции, находя максимальное количество лекарства, выделившееся из гидрогеля после равновесного насыщения из относительно концентрированного раствора вещества. В таких условиях концентрация лекарства в растворе изменяется незначительно. Получение данных по сорбции из прямого эксперимента (по убыли концентрации цефазолина в растворе) возможно при использовании очень разбавленных растворов цефазолина. Результаты таких экспериментов представлены на рис. 5, 6 и в табл. 7. Обработку полученных данных проводили так же, как в опытах по набуханию гидрогелей, используя равновесные C_0 и текущие C концентрации цефазолина в растворе и соответствующие им количества поглощенного гидрогелем вещества (W_0 и W).

Из табл. 7 видно, что сорбция цефазолина гидрогелями в сухом состоянии и состоянии равновесного набухания в воде примерно одинакова. Однако кинетика поглощения лекарственного вещества зависит от исходного состояния гидрогеля. Если в раствор цефазолина погружаются высушенные образцы, то величина параметра n, связанного с механизмом транспорта вещества в гидрогеле, заметно выше 0.5, что указывает на определенный вклад релаксационных процессов, сопровождающих одновременное поглощение полимером воды и цефазолина. Напротив, при сорбции цефазолина образцами, подвергнутыми предварительному равновесному набуханию в воде, величина n даже немного меньше 0.5, что свидетельствует о преобладании простого диффузионного механизма переноса вещества, т.е. гидрогель до начала сорбции цефазолина находится уже в отрелаксированном состоянии. При этом состояние гидрогеля в процессе сорбции практически не изменяется ввиду малой концентрации цефазолина. Вычисленные коэффициенты диффузии для цефазолина существенно ниже соответствующих величин для воды, что связано с вы-

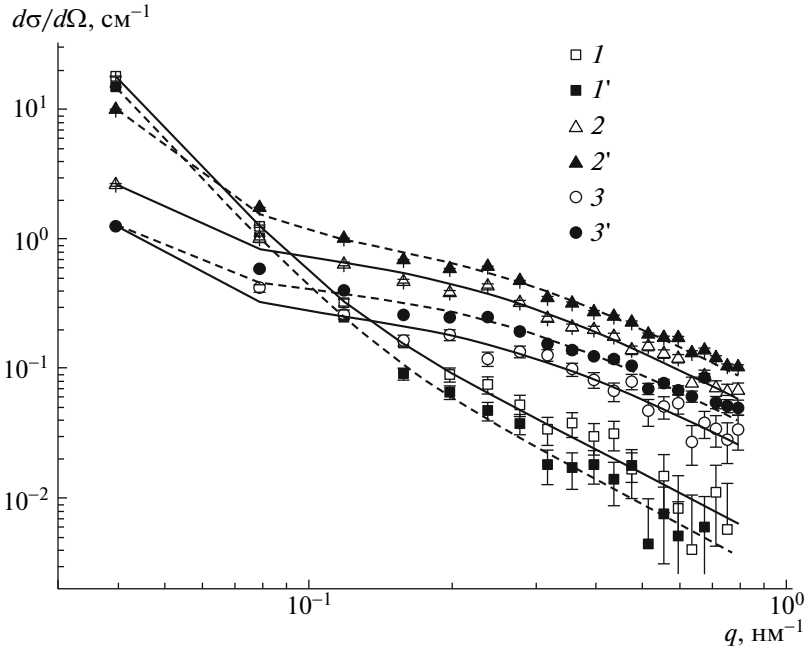


Рис. 4. Импульсные зависимости сечений рассеяния $d\sigma(q)/d\Omega$ для набухших в тяжелой воде гидрогелей 1 (*1*), 1 "imprinted" (*1'*), 2 (*2*), 2 "imprinted" (*2'*), 3 (*3*), 3 "imprinted" (*3'*). Линиями показана аппроксимация данных функцией (12) для образцов 1–3 (сплошные) и 1–3 "imprinted" (пунктирные).

сокой молекулярной массой лекарственного вещества. Следует обратить внимание на то, что коэффициенты диффузии цефазолина, так же как и воды (табл. 4), в гидрогелях "imprinted" меньше, чем в аналогичных обычных гидрогелях, несмотря на более высокие величины S_0 для систем первого типа.

Данные по сорбции цефазолина из более концентрированных растворов приведены в табл. 8. Из них видно, что величина сорбции лекарственного вещества практически пропорциональна его концентрации в растворе. Во всех случаях гидрогели "imprinted" сорбируют большие количества цефазолина по сравнению с обычными гидрогелями того же химического состава. Этот результат является прямым доказательством наличия эффекта памяти в гидрогелях первого типа. По мере увеличения концентрации лекарства в растворе

Таблица 7. Кинетические параметры сорбции цефазолина из раствора с концентрацией 0.055 мг/см^3 катионными гидрогелями

Гидрогель	Исходное состояние гидрогеля	w_0, мг/см^3	w_0', мг/г	l, мм	n	$-\lg k$	$t_{1/2}$, мин	$D \times 10^9$, см^2/с
2	Высушенный	3.12	4.40	0.63	0.56	2.036	1286	2.52
2 "imprinted"		3.14	4.80	0.47	0.60	2.131	1137	1.59
2	Равновесно	3.13	4.41	0.63	0.44	1.580	765	4.24
2 "imprinted"	набухший в воде	3.18	4.86	0.47	0.46	1.672	929	1.95

Таблица 8. Параметры сорбции цефазолина гидрогелями из растворов с концентрацией 15, 50 и 100 мг/см^3 соответственно

Гидрогель	w_0, мг/см^3	w_0', мг/г	K
1	10.10/27.99/54.90	15.0/45.38/103.8	0.673/0.560/0.549
1 "imprinted"	12.89/33.02/71.72	21.0/65.73/146.7	0.859/0.676/0.660
2	24.32/51.12/78.41	34.27/79.7/128.8	1.621/1.022/0.784
2 "imprinted"	25.26/69.99/103.55	38.65/120.6/244.8	1.684/1.400/1.035
3	21.74/44.44/78.82	32.29/73.4/135.8	1.449/0.889/0.788
3 "imprinted"	22.70/55.55/93.21	35.10/101.6/190.3	1.513/1.111/0.932

Примечание. Первое, второе и третье значения относятся к концентрации цефазолина 15, 50 и 100 мг/см^3 соответственно.

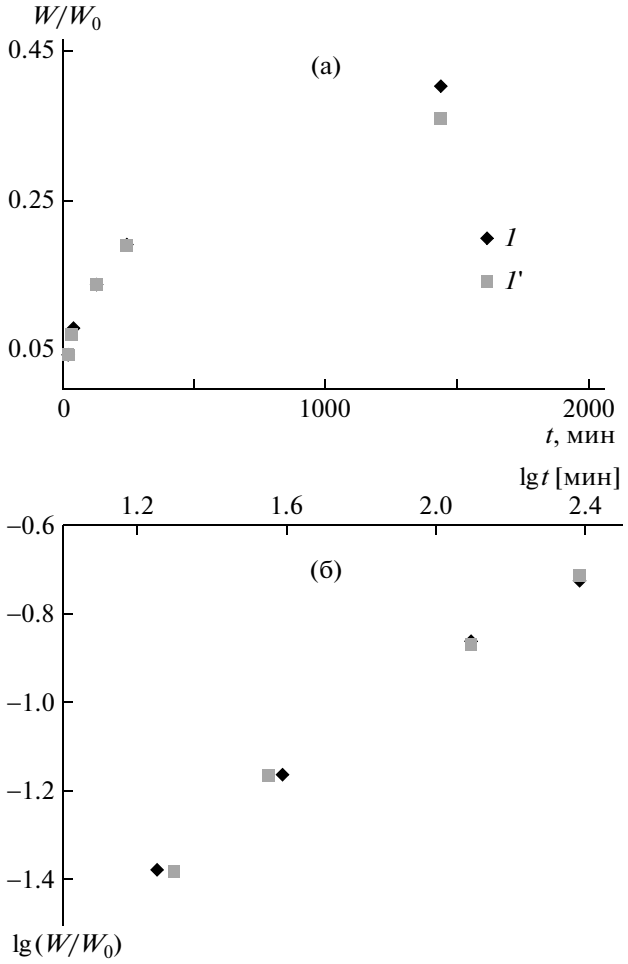


Рис. 5. Кинетические зависимости сорбции цефазолина гидрогелями 2 (*1*) и 2 "imprinted" (*1'*) в линейных (а) и логарифмических координатах (б). Исходное состояние гидрогелей – высушенные образцы, концентрация раствора цефазолина 0.055 мг/см^3.

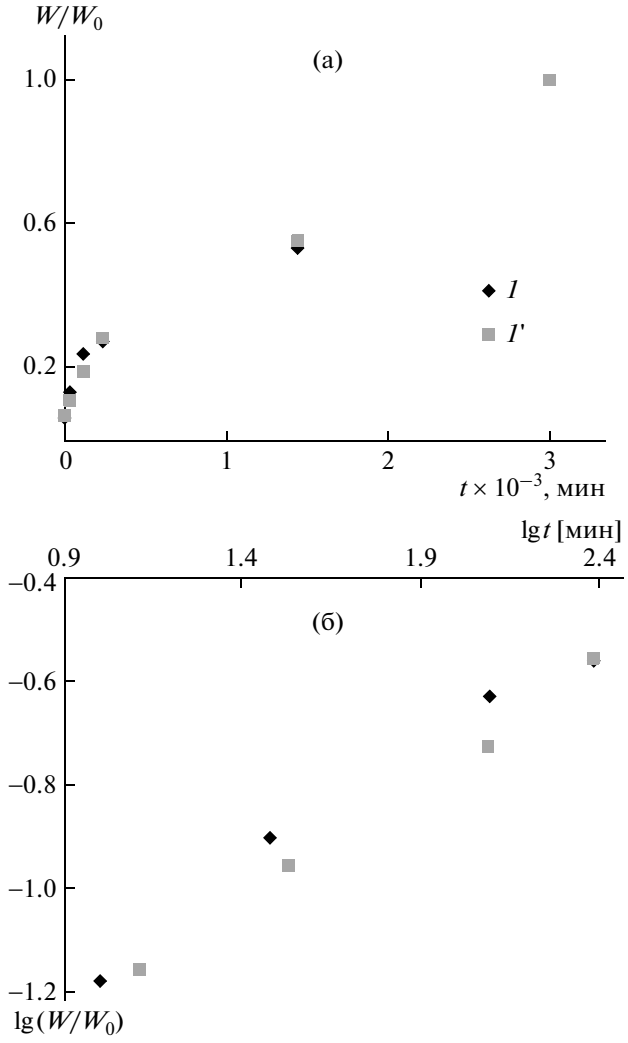


Рис. 6. Кинетические зависимости сорбции цефазолина гидрогелями 2 (*1*) и 2 "imprinted" (*1'*) в линейных (а) и логарифмических координатах (б). Исходное состояние гидрогелей – равновесно набухшие в воде образцы, концентрация раствора цефазолина 0.055 мг/см^3.

различия по величине сорбции между "imprinted" и обычными гидрогелями усиливаются. Наиболее сильно эффект выражен для катионных гидрогелей. В данном случае при сорбции из концентрированных растворов полимерная часть гидрогеля "imprinted" способна связать почти в два раза больше цефазолина в сравнении с обычным гидрогелем. Это объясняется тем, что антибиотик связывается с полимером не только благодаря образованию водородных связей, но и вследствие ионного обмена. Коэффициенты распределения K, выраженные через отношение концентраций цефазолина в гидрогеле и растворе, при увеличении концентрации антибиотика в растворе снижаются, что связано с приближением системы гидрогель–раствор к предельной сорбции w_∞, которая может быть вычислена из уравнения Лэнгмюра

$$1/K = (1 + k_1 w_\infty) + (1/w_\infty)C, \qquad (12)$$

по тангенсу угла наклона зависимости, построенной в координатах $1/K$–C (рис. 7).

Например, для катионных гидрогелей 2 и 2 "imprinted" величина w_∞ равна 131 и 227 мг/см^3 соответственно. Приведенные данные можно также рассматривать как проявление эффекта памяти в гидрогелях "imprinted".

Высвобождение цефазолина из гидрогелей

Выделение цефазолина из гидрогеля является процессом, обратным сорбции данного вещества из раствора. Поэтому для его кинетического описания можно использовать те же закономерности, которые были рассмотрены при насыщении гидрогелей цефазолином. Отличие заключается в

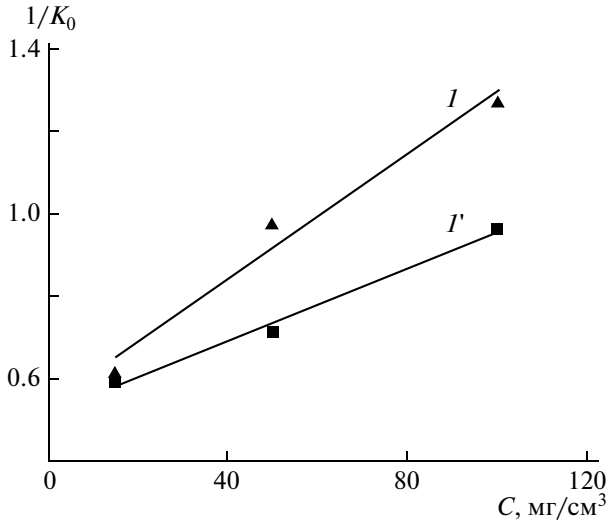


Рис. 7. Зависимость обратной величины коэффициента распределения цефазолина от его концентрации в растворе для катионных гидрогелей 2 (*1*) и 2 "imprinted" (*1'*).

концентрации вещества в растворе. При сорбции используются сравнительно концентрированные растворы, тогда как при десорбции концентрация близка к нулю, поскольку высвобождение лекарства осуществляется в большой объем изотонического раствора хлористого натрия. Иными словами и в том, и в другом случае концентрацию можно считать постоянной величиной, а наблюдаемые кинетические особенности относить только за счет изменения концентрации вещества в объеме гидрогеля. На рис. 8 в качестве примера приведены кинетические зависимости десорбции цефазолина из катионных гидрогелей, в которых под величиной W следует понимать количество вещества, выделившееся из гидрогеля к определенному моменту времени. Параметры n и время полувыделения лекарства $t_{1/2}$ вычисляли из линейной части зависимостей, построенных в логарифмических координатах. Ввиду того, что экспериментальные образцы имели различную толщину, для более объективной оценки параметров десорбции также использовали величины $t_{1/2}/l^2$.

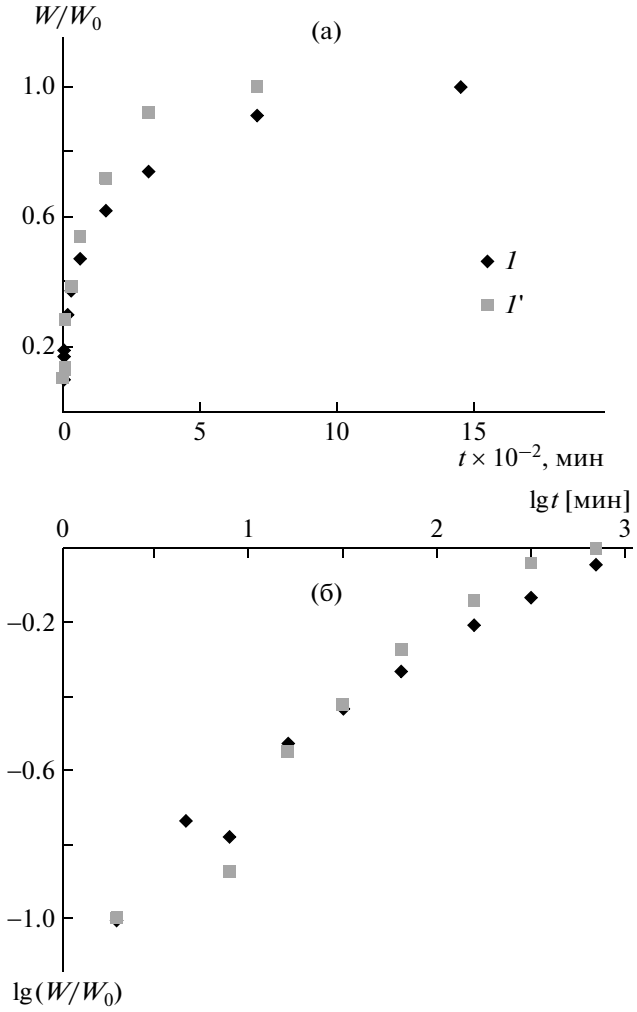


Рис. 8. Кинетические зависимости высвобождения цефазолина из гидрогелей 2 (*1*) и 2 "imprinted" (*1'*) в изотонический раствор NaCl в линейных (а) и логарифмических координатах (б).

При анализе полученных результатов (табл. 9) в первую очередь следует обратить внимание на аномально низкие значения параметра n для

Таблица 9. Параметры десорбции цефазолина из гидрогелей при различной концентрации раствора антибиотика при насыщении геля

Гидрогель	n	$t_{1/2}$, мин	$t_{1/2}/l^2$, мин/мм^2
1	0.25/0.24/0.25	45.4/38.8/27.9	150.2/128.3/92.4
1 "imprinted"	0.27/0.29/0.25	50.1/34.2/25.7	165.7/113.2/84.9
2	0.34/0.35/0.38	110.8/124.4/87.0	279.2/313.5/219.2
2 "imprinted"	0.44/0.41/0.42	84.6/64.4/40.0	382.8/291.7/181.2
3	0.41/0.33/0.33	81.9/105.2/83.7	261.3/335.6/266.8
3 "imprinted"	0.44/0.39/0.44	100.6/82.4/61.0	320.9/262.8/194.6

Примечание. Первое, второе и третье значения относятся к концентрации цефазолина 1.5, 5.0 и 10.0 мас. % соответственно.

большинства гидрогелей, причем отклонение от величины 0.5, как правило, тем больше, чем меньше общая сорбция и степень набухания гидрогеля. В связи с этим гидрогели "imprinted" характеризуются бóльшими величинами n, чем обычные гидрогели. Подобные отклонения от законов простой диффузии (закона Фика) наблюдали и другие исследователи [13], объясняя их сильными физическими взаимодействиями лекарства с полимером. Однако такого объяснения, по-видимому, недостаточно. Необходимо также учитывать то, что в ходе десорбции происходит значительное изменение свойств гидрогеля вследствие удаления из него лекарственного вещества. Достаточно указать на изменение степени набухания гидрогелей в зависимости от содержания в них цефазолина (табл. 3).

С данным явлением связаны и параметры, определяющие скорость выделения лекарства из гидрогеля. Более медленное выделение цефазолина из гидрогеля "imprinted", чем из его обычного аналога, наблюдалось только при насыщении полимеров из наименее концентрированных растворов лекарства. В таких системах, как видно из табл. 3, переход от гидрогеля в растворе лекарства с концентрацией 1.5 мас. % к гидрогелю в изотоническом растворе хлористого натрия (в который производилась десорбция, табл. 2) не приводит к существенным изменениям параметров набухания гидрогеля. По этой причине эффекты памяти (увеличение сорбции и пролонгация высвобождения) в данном случае проявлялись в полной мере (табл. 8 и 9). В наибольшей степени они выражены для катионных гидрогелей, характеризующихся самыми высокими значениями сорбции.

При насыщении гидрогелей из концентрированных растворов цефазолина происходит их сильное дополнительное набухание за счет сорбции лекарства. Известно, что повышение влагосодержания гидрогеля вызывает увеличение коэффициента диффузии воды [17], что приводит к ускорению высвобождения вещества, сорбированного гидрогелем. По сути наблюдаемый эффект подобен увеличению коэффициента диффузии низкомолекулярного вещества в растворе полимера при уменьшении его вязкости, которое описывается уравнением Стокса–Эйнштейна или более точно уравнением, представленным в работе [18]. В настоящем исследовании мы не пытались из данных по десорбции вычислять коэффициенты диффузии, поскольку показатель n значительно отличался от величины 0.5, хотя некоторые авторы [13], на наш взгляд ошибочно, делают это в подобных системах (при $n = 0.143–0.268$). Если рассмотреть данные, приведенные в табл. 3, то можно обнаружить, что параметры набухания гидрогелей "imprinted" существенно превышают соответствующие величины для обычных гидрогелей, особенно если насыщение гидрогелей производится из растворов цефазолина с концентрациями 5 и 10 мас. %. Вероятно, в этих системах происходит увеличение коэффициентов диффузии лекарственного вещества, что отражается на скорости высвобождения лекарства из гидрогеля (параметры t/l^2 у гидрогелей "imprinted" выше, чем у обычных аналогов).

Таким образом, эффект памяти при рассмотрении сорбции цефазолина реализуется во всем изученном диапазоне концентраций лекарства, применяемого для насыщения гидрогеля. При использовании гидрогелей "imprinted" с целью пролонгации действия лекарственного вещества следует ограничивать концентрацию лекарства при насыщении гидрогеля, если оно оказывает влияние на характеристики гидрогеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе ГЭМА и функциональных мономеров АК и ДМАЭМА синтезированы гидрогели, проявляющие эффект памяти при иммобилизации целевого лекарственного вещества (цефазолина).

Определены параметры набухания гидрогелей в воде и водных растворах электролитов и цефазолина, на основании которых рассчитаны коэффициенты диффузии воды и лекарственного вещества. Установлено, что присутствие цефазолина в растворе вызывает дополнительное набухание гидрогеля.

Показано, что эффект памяти проявляется в повышенной величине сорбции цефазолина гидрогелем по сравнению с обычным гидрогелем такого же химического состава, причем повышение сорбции обусловлено прежде всего особой морфологией гидрогеля, возникающей при синтезе сополимера в присутствии цефазолина.

Обнаружено замедление процесса выделения антибиотика из гидрогеля с памятью по сравнению с обычным гидрогелем в тех случаях, когда насыщение цефазолином производилось из наиболее разбавленного раствора (1.5%). При использовании более концентрированных растворов наблюдается обратное явление, что обусловлено более сильным набуханием "imprinted" гидрогелей. Следовательно для реализации эффекта пролонгации выделения лекарства из гидрогеля необходимо насыщать последние из относительно разбавленных растворов цефазолина.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов установлено внутреннее строение синтезированных гидрогелей и влияние на него иммобилизации цефазолина при синтезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cunliffe D., Kirby A., Alexander C.* // Adv. Drug Del. Rev. 2005. V. 57. № 12. P. 1836.

2. *Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A.* // J. Chromatography. B. 2004. V. 804. № 1. P. 231.

3. *Ali M., Horikawa S., Venkatesh S., Saha J., Hong J.W., Byrne M.E.* // J. Control. Release. 2007. V. 124. № 3. P. 154.

4. *Alonso M.J., Sánchez A.* // J. Pharm. Pharmacol. 2003. V. 55. № 11. P. 1451.

5. *Hiratani H., Fujiwara A., Tamiya Y., Mizutani Y., Alvarez-Lorenzo C.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 11. P. 1293.

6. *Даниличев В.Ф., Иванчев С.С., Ушаков Н.А., Павлюченко В.Н., Рейтузов В.А., Бобашева А.С., Муравьева Э.В.* // Глаз. 2006. № 5. С. 11.

7. *Даниличев В.Ф., Иванчев С.С., Новиков С.А., Павлюченко В.Н., Рейтузов В.А., Хайкин С.Я.* // Современная оптометрия. 2007. № 10. С. 14.

8. Контактные линзы / Под ред. В.Ф. Даниличева, С.А. Новикова. СПб.: Рекламное агентство "Веко", 2008. С. 236.

9. *Alvarez-Lorenzo C., Yanez F., Barreiro-Iglesias R., Concheiro A.* // J. Control. Release. 2006. V. 113. № 3. P. 236.

10. *Hiratani H., Alvarez-Lorenzo C.* // J. Control. Release. 2002. V. 83. № 2. P. 223.

11. *Алексеев В.Л.* Дис. ...канд. хим. наук. Л.: Ленинградский ин-т ядерной физики, 1986.

12. *Белевитин А.Б., Бойко Э.В., Даниличев В.Ф., Павлюченко В.Н.* // Вестн. Военно-медицинской академии. 2009. № 2 (26). С. 96.

13. *Singh B., Chauhan N.* // Acta Biomaterialia. 2008. V. 4. № 5. P. 1244.

14. *Ritger P.L., Peppas N.A.* // J. Control. Release. 1987. V. 5. № 1. P. 23.

15. *Solpan D., Kolge Z., Torun M.* // Macromol. Sci., Part A, Pure and Appl. Chem. 2006. V. 43. № 1. P. 129.

16. *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. № 4. P. 495.

17. *Fornasiero F., Krull F., Prausnitz J.M., Radke C.J.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 28. P. 5704.

18. *Панченков Г.М., Борисенко И.И., Ерченко В.В.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2668.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 574–581

ТЕОРИЯ

УДК 541.64:537.526.4

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА[1]

© 2011 г. Р. А. Герасимов, А. В. Максимов

Череповецкий государственный университет

162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

Поступила в редакцию 17.05.2010 г.
Принято в печать 08.11.2010 г.

Исследованы фазовые переходы и возникновение ориентационного порядка в трехмерных полимерных системах при наличии анизотропии локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий цепей с потенциалом дипольного типа. В рассмотренной модели цепей, состоящих из упругодеформируемых сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной (модифицированной модели гауссовых субцепей), существует критическая температура, при которой происходит фазовый переход второго рода из изотропного состояния в ориентационно-упорядоченное. Рассчитаны температурные зависимости параметра дипольного порядка для толстых пленок, проведено сравнение с соответствующими зависимостями в приближении среднего поля в дискретной модели Изинга для ферромагнетиков и континуальной модели Ланжевена для сегнетоэлектриков, а также с экспериментальными результатами по термодеполяризации в пленках сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. Рассчитаны значения параметра порядка в зависимости от толщины пленки (длины цепей) при соответствующем типе граничных условий, налагаемых на концы пленки, проведено сопоставление с феноменологической теорией и экспериментальными данными по изучению распределения поляризации в сегнетоэлектрических пленках на основе винилиденфторида.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени теория равновесных и релаксационных свойств частично упорядоченных полимерных систем, в том числе систем, способных к образованию мезофаз (жидких кристаллов и т.д.), еще недостаточно развита. Поэтому вопросы, рассматриваемые в данной статье, представляют интерес для анализа перспектив построения молекулярной теории статистических и динамических свойств цепей в средах со структурой, промежуточной между полностью неупорядоченной (изотропной) и кристаллической. С одной стороны, такая теория из-за наличия межцепных взаимодействий в системах, проявляющих мезофазные свойства, должна учитывать различные формы их надмолекулярной упорядоченности, существующие в полимерных системах. С другой стороны, теория в предельных случаях должна объяснять закономерности, известные в теории равновесных и релаксационных свойств индивидуальной макромолекулы с заданной химической структурой.

Установлено, что основные свойства и критическое поведение низкомолекулярных и полимерных систем зависят от их размерности. Полимерные двумерные и квазидвумерные структуры проявляют свойства, отличные от свойств полимеров в блоке, и поэтому представляют интерес для многих экспериментальных и теоретических исследований [1–6]. Ранее выбор моделей с пониженной размерностью (одномерных и двумерных) обосновывался в основном не столько актуальностью поставленных проблем для реальных, как правило, объемных систем, а резким сокращением объема аналитических и численных расчетов (по сравнению с трехмерными моделями).

Полимерные моно- и полислойные пленки представляют большой научный и практический интерес, связанный с их различным применением в современных технологиях. В последнее время изучение конформационных и динамических свойств поверхностных мезофазных структур (пленок, слоев, мембран и т.д.) имеет не только теоретическое, но и практическое значение, связанное с их уникальными физико-техническими характеристиками, такими как термомеханические и диэлектрические. Например, они служат для защиты поверхностей, применяются как ад-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы" (грант НК-263П(6)).

E-mail: roman-gerasimoff@yandex.ru (Герасимов Роман Александрович).

гезивы, мембраны, используются в литографической промышленности [1–3]. Особую значимость имеет возможность практического применения сверхтонких сегнетоэлектрических пленок в электронных устройствах. Благодаря их малой толщине переключающие напряжения могут быть снижены в сотни раз по сравнению с необходимыми для объемных образцов (от сотен и тысяч до нескольких вольт). Пленки также можно рассматривать как модель биологических объектов – клеточных мембран.

В физике полимеров пленками называют как газоразделительные мембраны, защитные и декоративные полимерные пленки толщиной несколько микрон, так и мономолекулярные пленки Ленгмюра–Блоджке [1–3]. Промежуточное (по толщине) положение занимают трехмерные полислои, состоящие из нескольких (порядка 10) мономолекулярных слоев, способных при определенных условиях образовать структуры смектического типа, которые могут обладать свойствами двумерных объектов.

Изучение сегнетоэлектрических полимеров представляет как фундаментальный [7], так и прикладной интерес ввиду их широкого применения в качестве пьезоэлектрических преобразователей [8, 9]. В этой области они стали успешно конкурировать с традиционными неорганическими (низкомолекулярными) сегнетоэлектриками [8]. ПВДФ и его сополимеры обладают переключаемой электрическим полем спонтанной поляризацией, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами. Первоначально сегнетоэлектричество было обнаружено в ПВДФ [10], а затем в его сополимерах с трифторэтиленом (**ТрФЭ**) [11] и тетрафторэтиленом (**ТФЭ**) [12]. Сополимер ПВДФ–ПТрФЭ проявляет основные сегнетоэлектрические свойства, а также пиро- и пьезоэлектрические эффекты [7]. Эти свойства объясняют кооперативными эффектами благодаря дальнодействующему диполь-дипольному взаимодействию полярных звеньев полимерной цепи [13].

Добавление в ПВДФ определенного количества ПТрФЭ или ПТФЭ приводит к образованию сополимера, который полимеризуется из раствора или расплава непосредственно в β-фазе [14], обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. Степень кристалличности сополимера ПВДФ–ПТрФЭ в β-фазе может достигать 90%. Различные методы, такие как высокотемпературный отжиг, вытяжка и приложение сильных электрических полей, используют для увеличения кристалличности и поляризованности сополимерных пленок.

Сегнетоэлектрические свойства сополимеров ПВДФ исследовали в основном для ПВДФ–ПТрФЭ со структурной формулой $(CH_2–CF_2)_n–(CHF–CF_2)_m$, так как температура фазового перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу в ПВДФ лежит выше точки плавления ($T_{пл} \approx 180°C$). Указанный сополимер является сегнетоэлектриком при содержании в нем ТрФЭ не более 50%. Замещение части водорода фтором в сополимере понижает величину дипольных моментов звеньев цепи и температуру фазового перехода по сравнению с ПВДФ. Элементарная ячейка сополимера несколько больше, чем у ПВДФ, ввиду того, что ионный радиус фтора больше водородного. Соотношение звеньев в наиболее изученных сополимерах 70 : 30. Этот сополимер имеет спонтанную поляризацию $P \cong$ $\cong 0.1$ Кл/м^2, для него характерен фазовый переход типа порядок–беспорядок из сегнето- в параэлектрическую фазу при $T_c \cong 100°C$ [15].

Таким образом, сегнетоэлектрические полимеры являются наиболее подходящим и перспективным объектом для изучения сегнетоэлектричества и фазовых переходов. Они обнаруживают все основные физические явления, наблюдаемые в неорганических сегнетоэлектриках, подобных титанату бария, дополняя их взаимодействиями, обусловленными силами Ван-дер-Ваальса. В перспективе сегнетоэлектрические полимеры могут заменить не только низкомолекулярные сегнетоэлектрики во многих прикладных областях, но и найти новые уникальные области применения.

В работе [16] исследовали пленки сополимера ПВДФ–ПТрФЭ состава 70 : 30. На основе петель диэлектрического гистерезиса в проведенных экспериментах были проанализированы процессы переключения пленок толщиной 15 мкм методом Сойера–Тауэра [17]. По петле диэлектрического гистерезиса, формируемой при приложении поля, превышающего 370 кВ/см, были определены величины остаточной поляризации, которая оказалась равной 3 мкКл/см^2. Экспериментально показано [16], что в малых полях (до 250 кВ/см) после снятия их воздействия на образец остаточная поляризация практически равна нулю. Это свидетельствует о том, что под действием таких полей переориентации дипольных моментов звеньев полимерных цепей в указанном сополимере не происходит. Это связано с двумя факторами проявления внутри- и межцепных взаимодействий. Во-первых, масса переключаемого объекта, в целом обладающего дипольным моментом, очень велика и определяется массой всей полимерной цепи. Переориентация длинных участков цепей дополнительно затруднена из-за эффектов жесткости цепей и стерических ограничений, приводящих к кинетическим препятствиям. Во-вторых, между соседними полимерными цепями кристаллической фракции сополимера существуют значительные диполь-дипольные взаимодействия.

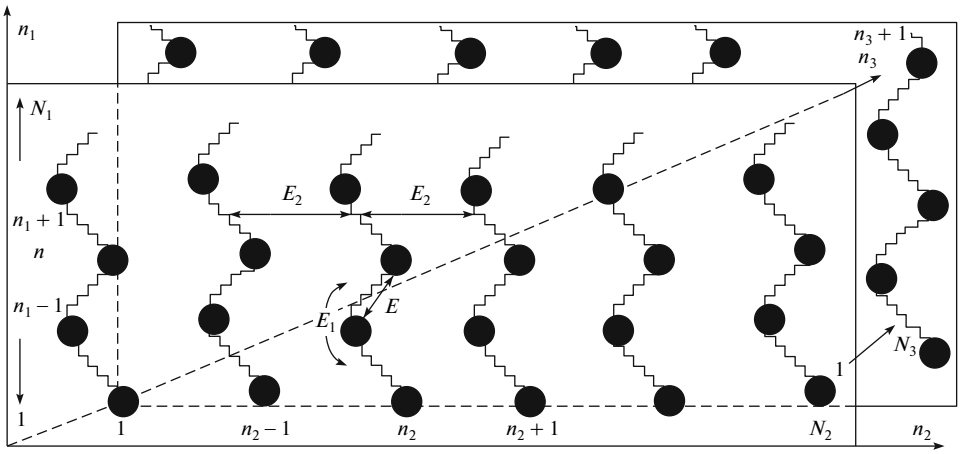


Рис. 1. Многоцепная модель пространственной системы из гибких сегментов (гауссовых субцепей) с локальными ориентационными взаимодействиями.

В работе [18] были исследованы процессы переключения пленок сополимера ПВДФ–ПТрФЭ состава 70 : 30 в широком интервале температур, включая точку фазового перехода, а также проведен анализ пространственного распределения поляризации в пленках такого сополимера толщиной 30 мкм методом PPS (piezoelectric pressure step).

Цель нашей работы состоит в том, чтобы применить трехмерную многоцепную модель, предложенную в работе [19] и учитывающую приведенные выше факторы, для описания температурных зависимостей параметра порядка μ в толстых полимерных пленках и сравнения с соответствующими экспериментальными данными по изучению остаточной поляризации в сегнетоэлектрических пленках сополимера ПВДФ–ПТрФЭ и теоретическими зависимостями для моделей ферромагнетиков и сегнетоэлектриков. Из сопоставления данных эксперимента и рассчитанных в настоящей работе зависимостей определена доля ориентированных по полю диполей в образце сегнетоэлектрической пленки данного сополимера. Другой задачей работы является анализ результатов экспериментального исследования пространственного распределения поляризации в толстых пленках сополимера ПВДФ–ПТрФЭ и вычисление параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий для сополимера ВДФ с ТрФЭ.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ГАУССОВЫХ СУБЦЕПЕЙ

Для описания и объяснения температурного поведения и пространственного распределения остаточной поляризации в работе использована модель трехмерной полимерной системы, построенной из гибких сегментов с внутри- и межцепными ориентационно-деформационными взаимодействиями [20]. Квазиупругий элемент ориентационного взаимодействия является также кинетической единицей модели, как в известных моделях Каргина–Слонимского–Рауза [21]. Предполагается, что N полимерных молекул, каждая из которых состоит из $N_1 + 1$ центра вязкого сопротивления N_1 деформируемых связей, образуют криволинейную трехмерную решетку $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ – “квазирешетку” цепей [20, 22]. Величина $\mathbf{n}$ характеризует совокупность индексов данного гибкого сегмента: индекс n_1 отсчитывается вдоль контурной длины выделенной цепи, равной $N_1 l$: $n_1 = 1, \ldots, N_1$, а индексы n_2 и n_3 нумеруют сами цепи (в криволинейных направлениях *2* и *3* на рис. 1): $n_2 = 1, \ldots, N_2$; $n_3 = 1, \ldots, N_3$.

В многоцепной модели гауссовых субцепей потенциальная энергия локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий описывается квазиупругим потенциалом дипольного типа

$$V_{\text{эф}}\{u_{\mathbf{n}}, \nu_{\mathbf{n}}, w_{\mathbf{n}}\} = \frac{1}{2}E\sum_{\mathbf{n}}\left(u_{\mathbf{n}}^2 + \nu_{\mathbf{n}}^2 + w_{\mathbf{n}}^2\right) - E_1 \sum_{|n_1 - m_1| = 1} \sum_{n_2 = m_2} \sum_{n_3 = m_3} \left(u_{\mathbf{n}}u_{\mathbf{m}} + \nu_{\mathbf{n}}\nu_{\mathbf{m}} + w_{\mathbf{n}}w_{\mathbf{m}}\right) - E_2 \sum_{n_1 = m_1} \sum_{|n_2 - m_2| = 1} \sum_{|n_3 - m_3| = 1} \left(u_{\mathbf{n}}u_{\mathbf{m}} + \nu_{\mathbf{n}}\nu_{\mathbf{m}} + w_{\mathbf{n}}w_{\mathbf{m}}\right) \quad (1)$$

Первое слагаемое в выражении (1) с константой E – энергия квазиупругого взаимодействия, которое вводится в рамках моделей Каргина–Слонимского–Рауза [21] и описывает внутрицепные взаимодействия, обусловленные кинематической связью гибких сегментов в цепи. Второе слагаемое в потенциале (1) с константой E_1, как и в модели Херста–Харриса [21], характеризует

жесткость цепи на изгиб, которая учитывает взаимодействия соседних по цепи сегментов.

Третье слагаемое в выражении (1) с константой E_2 описывает энергию локальных межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий дипольного типа. Знаки у параметров ориентационных взаимодействий E_1 и E_2 положительны, что делает предпочтительней "параллельную" ориентацию соседних субцепей по сравнению с "антипараллельной". Оценка значений констант E_1 и E_2 проведена в работе [22].

Рассмотрим модифицированную модель гауссовых субцепей, в которой вводится условие фиксации среднеквадратичной длины гибкого сегмента l:

$$\left\langle u_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle + \left\langle \nu_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle + \left\langle w_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle = l^2 \qquad (2)$$

Условие (2) должно соблюдаться независимо от степени ориентации цепей (величины константы межцепных взаимодействий E_2). В частности, в изотропном состоянии должно выполняться соотношение

$$\left\langle u_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle = \left\langle \nu_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle = \left\langle w_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle = \frac{l^2}{3} \qquad (3)$$

В работе [19] показано, что в трехмерной модифицированной модели из гибких сегментов при температурах $T < T_c$ (T_c – критическая температура) условие фиксации среднеквадратичной длины в симметричной форме (3) не выполняется. Это означает, что трехмерная система переходит в упорядоченное состояние с выделенным направлением ориентации сегментов цепей – осью порядка.

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ ПВДФ–ПТрФЭ

Для параметра дальнего дипольного порядка $\mu \equiv \langle u_n \rangle / l$ для термотропных систем при температурах $T < T_c$ получено соотношение [19]

$$\mu = \sqrt{1 - (T/T_c)}, \qquad (4)$$

совпадающее по форме с выражением для спонтанной намагниченности в приближении среднего поля и сферической модели в теории ферромагнетиков [23, 24].

На рис. 2 показаны зависимости параметра дальнего ориентационного порядка μ от приведенной температуры T/T_c, полученные для трехмерной модифицированной модели гауссовых субцепей; экспериментальные данные по исследованию остаточной поляризации в пленках сополимера ПВДФ–ПТрФЭ, а также зависимости, рассчитанные в приближении среднего поля для модели Изинга и в теории Ланжевена для сегнетоэлектриков [25, 26]. В области температур $T > T_c$ и в самой критической точке T_c параметр ориентационного порядка μ в выражении (4) становится равным нулю при отсутствии скачка в этой точке, что является характерным признаком фазового перехода второго рода [27]. При уменьшении температуры параметр μ увеличивается и асимптотически приближается к максимальному значению, равному единице, соответствующему состоянию полного порядка (рис. 2).

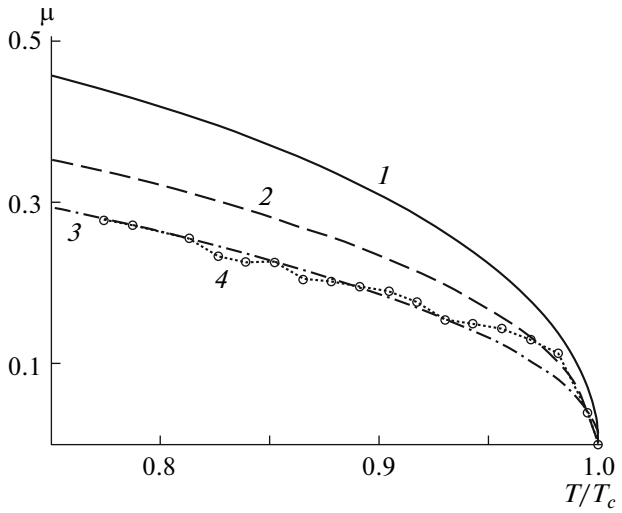


Рис. 2. Зависимости параметра дальнего ориентационного порядка $\mu \equiv \langle u_n \rangle / l$ от приведенной температуры T/T_c в приближении среднего поля для модели Изинга (*1*), в теории Ланжевена для сегнетоэлектриков (*2*), в трехмерной многоцепной модифицированной модели из гибких сегментов (*3*); *4* – результаты, полученные экспериментально при исследовании остаточной поляризации пленок ПВДФ–ПТрФЭ [16].

Для определения доли ориентированных по полю диполей в сегнетоэлектрической пленке сополимера необходимо найти значение ее максимально возможной поляризации P_0. Для расчета этой величины можно использовать соотношение

$$P_0 = axn_0p_e \qquad (5)$$

Здесь параметр a характеризует долю кристалличности сополимера; x – параметр, показывающий относительную долю диполей в кристаллической части сополимера, ориентированных по полю; n_0 – концентрация диполей ($n_0 = 1.8 \times 10^{22}$ см$^{-3}$); p_e – электрический дипольный момент мономера цепи. Поскольку звено сополимера ПВДФ–ПТрФЭ состоит из двух мономеров, обладающих различными электрическими моментами, то p_e представляет собой эффективный дипольный момент, который можно определить по формуле

$$p_e = \lambda_1 p_{e1} + \lambda_2 p_{e2}, \qquad (6)$$

где λ_1 и λ_2 – удельное содержание мономеров ВДФ и ТрФЭ в сополимере состава 70 : 30 соответственно, т.е. $\lambda_1 = 0.7$ и $\lambda_2 = 0.3$. При выполнении расчета для дипольных моментов звеньев ВДФ и ТрФЭ использованы следующие величины: $p_{e1} = 2D = 6.67 \times 10^{-30}$ Кл м и $p_{e2} = 0.765\ D = 2.55 \times 10^{-30}$ Кл м ($1D = 3.33564 \times 10^{-30}$ Кл м) [28] и получено значение эффективного дипольного момента, равное 5.44×10^{-30} Кл м. Величина максимально возможной поляризации P_0 при кристалличности 100% ($a = 1$) и полном упорядочении диполей вдоль направления поля ($x = 1$), вычисленная по формуле (5), будет равна 9.7838 мкКл/см^2, что соответствует данным, приводимым, например, в работе [29]. Как видно на рис. 2, результаты расчета достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными при значении $ax = 0.5882$, т.е. доля ориентированных по полю диполей в исследуемой сегнетоэлектрической пленке сополимера ПВДФ–ПТрФЭ составляет 58.82%. Определив параметр кристалличности пленки a, можно оценить долю ориентированных по полю диполей x в упорядоченной (кристаллической) фракции сополимера.

В случае трехмерного протяженного слоя с конечной длиной цепей, состоящих из N_1 упруго-деформируемых сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной, выражение для параметра ориентационного порядка $\mu_n \equiv \langle u_n \rangle / l$ с помощью метода нормальных координат [30] приводится к виду

$$\mu_n = \sqrt{1 - \frac{T}{T_c} \frac{\dfrac{1}{\pi^2} \displaystyle\sum_{s=0}^{N_1} \int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{A_{n,s}^2}{(1-\cos x) + (1-\cos y) + \beta(1-\cos q_s)} dxdy}{\dfrac{1}{\pi^3} \displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{1}{(1-\cos x) + (1-\cos y) + \beta(1-\cos z)} dxdydz}} \tag{7}$$

Из формулы (7) видно, что величина μ_n зависит от положения (номера n сегмента в цепи) и типа граничных условий для концов цепей слоя (коэффициентов $A_{n,s}$). В рамках данной задачи были выбраны граничные условия "свободные концы", для которых коэффициенты разложения исходных координат сегментов u_n по нормальным координатам равны $A_{n,s} = \sqrt{\dfrac{2}{N_1}} \cos\left[\dfrac{\pi(2n-1)s}{2N_1}\right]$, а компонента вектора нормального колебания (волнового вектора) $q_s = \dfrac{\pi s}{N_1}$ ($s = 0, 1, 2, ..., N_1$) [30]. В выражении (7) $\beta = E_1/E_2$ – параметр анизотропии локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий гибких сегментов цепей. Его значение для сополимера ПВДФ–ПТрФЭ можно рассчитать, используя соотношение (при $N_1 \gg 1$), определяющее температуру фазового перехода T_c в упорядоченное состояние для модифицированной модели гауссовых субцепей [19]

$$T_c = \frac{2E_1 l^2}{k_Б \left[3\beta \dfrac{1}{\pi^3} \displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{1}{(1-\cos x) + (1-\cos y) + \beta(1-\cos z)} dxdydz\right]} \tag{8}$$

Сегмент Куна в числе кинетических единиц для данного сополимера равен $A = 4K_1/k_Б T = 20$ [21, 31], где K_1 – константа внутрицепных взаимодействий в модели жестких цепей. В жесткоцепном приближении (при $\beta \gg 1$) [32] между параметрами многоцепных моделей из жестких и упруго-деформируемых (гибких) сегментов существует соотношение

$$E_1 l^2 = DK_1, \tag{9}$$

в котором $D = 2, 3$ – количество компонент вектора ориентации сегмента цепи. Формула (9) при $D = 3$ позволяет представить выражение для сегмента Куна в жесткоцепном приближении в виде

$$A = \frac{4E_1 l^2}{3k_Б T} \tag{10}$$

и определить величину $k_Б T/E_1 l^2 = 0.067$, соответствующую значению температуры $T = 300$ K. Решая численно трансцендентное уравнение (8) и учитывая, что фазовый переход в упорядоченное состояние происходит при $T_c = 385$ K ($k_Б T_c/E_1 l^2 = 0.086$) [16], можно определить значение параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\beta = 147.7$.

Количество мономерных звеньев, обладающих дипольным моментом в цепи сополимера ПВДФ–ПТрФЭ, можно оценить, учитывая их концентрацию ($n_0 = 1.8 \times 1\,0^{22}$ см$^{-3}$) и полагая, что каждый мономер в первом приближении для данной решеточной модели (рис. 1) занимает объем кубической элементарной ячейки, сторона которой оказывается равной 3.8×10^{-10} м. Учитывая, что толщина пленки в экспериментах [18] составляла 30 мкм, число звеньев (мономеров) в цепи $N \sim 75 \times 10^3$. При заданном числе ν жестких единиц с длиной b в гауссовой субцепи ее среднеквадратичную длину $\left\langle u_n^2 \right\rangle$ в изотропном состоянии можно найти по формуле [21]

$$\left\langle u_n^2 \right\rangle = \frac{1}{3} l^2 = \frac{1+\eta_0}{1-\eta_0} \nu b^2 \qquad (11)$$

В выражении (11) параметр η_0 определяет средний косинус угла между соседними элементами изолированной субцепи

$$\eta_0 = \exp(-1/a) \qquad (12)$$

и связан с ее персистентной длиной (сегментом Куна A)

$$a = \frac{2K_1}{k_Б T} = \frac{A}{2} \qquad (13)$$

Для сополимера ПВДФ–ПТрФЭ $A = 20$, значение параметра $\eta_0 = 0.8$. Учитывая, что $\nu = l/b$, для контурной длины цепи L используем соотношение

$$L = N_1 l = Nb \qquad (14)$$

и получим выражение для числа упругодеформируемых сегментов в цепи

$$N_1 = \frac{N}{3} \frac{1-\eta_0}{1+\eta_0}. \qquad (15)$$

Таким образом, число гибких кинетических элементов можно оценить величиной $N_1 \sim 2.8 \times 10^3$.

На рис. 3а показаны зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от положения (номера n) сегмента при различном числе N_1 гибких элементов в цепи для модифицированной модели гауссовых субцепей. Для граничных условий “свободные концы” упорядоченность концевых сегментов цепей значительно меньше, чем сегментов, находящихся в середине слоев. При увеличении толщины слоя N_1 значение параметра порядка μ_n в области “плато” монотонно уменьшается и постепенно стремится к своему предельному значению, равному $\mu_\infty = \sqrt{1-(T/T_c)} = 0.47$ для случая бесконечно протяженных цепей при $T = 300$ K (см. пунктирную линию *4*). На рис. 3б приведены зависимости пространственного распределения параметра ориентационного порядка

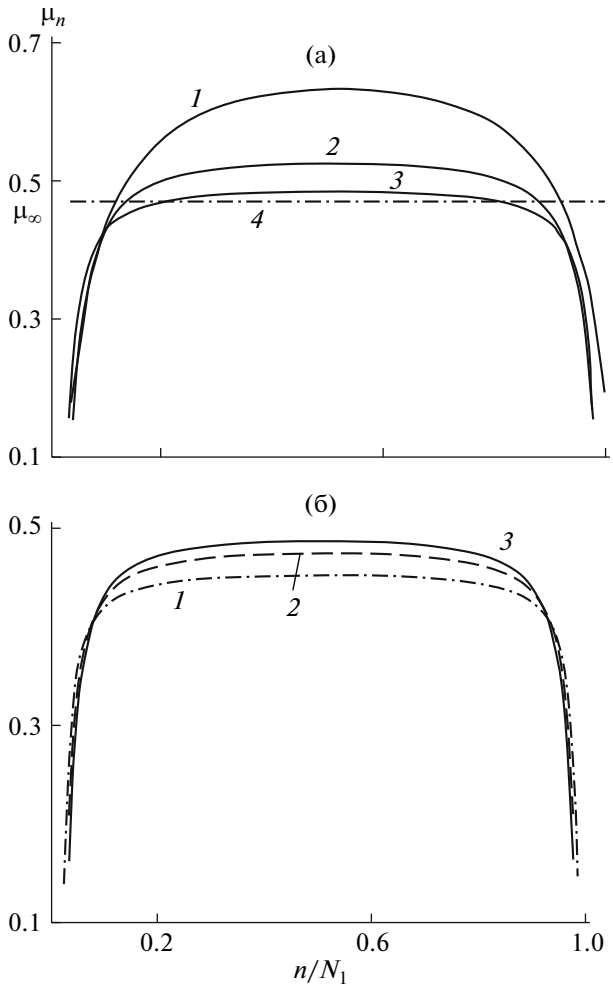


Рис. 3. Зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от относительного положения сегмента n/N_1 в цепи конечной длины N_1 для модифицированной модели из гибких сегментов при условии свободной ориентации концов цепей. а: $N_1 = 0.8 \times 10^3$ (*1*), $1.8 \times \times 10^3$ (*2*) и 2.8×10^3 (*3*); $N_1 \to \infty$ (*4*) при $\beta = 147.7$ и $T = = 300$ K; б: $\beta = 50$ (*1*), 100 (*2*) и 150 (*3*) при $N_1 = 2.8 \times \times 10^3$ и $T_c/T \cong 1.3$.

μ_n при разных значениях параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий β и фиксированном числе $N_1 = 2.8 \times 10^3$ упруго-деформируемых элементов цепи. Видно, что с ростом анизотропии в системе (увеличением жесткости цепей и/или уменьшением константы межцепных взаимодействий) значение параметра порядка μ_n постепенно увеличивается.

Рассчитанные зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от толщины пленки в трехмерной модели протяженного слоя (N_2, $N_3 \to \infty$) с конечной длиной цепей ($N_1 = 2.8 \times 10^3$)

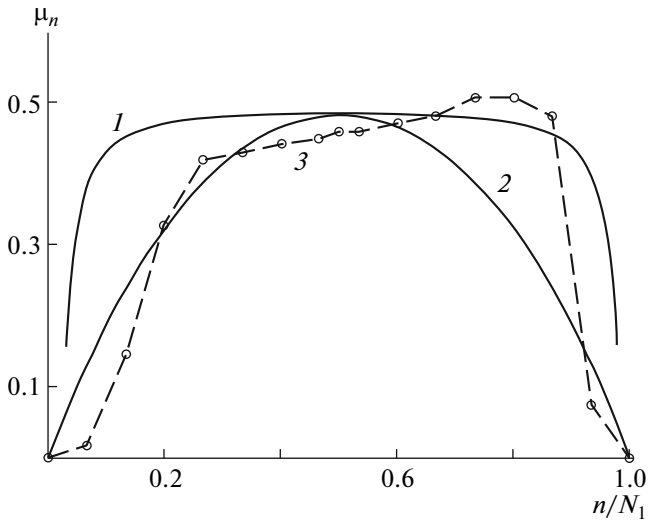


Рис. 4. Зависимость параметра ориентационного порядка μ_n от толщины пленки: *1* – расчет для трехмерной модифицированной модели протяженного слоя с конечной длиной цепей ($N_1 = 2.8 \times 10^3$, $\beta = 147.7$) и граничных условиях "свободные концы"; *2* – расчет, проведенный в рамках феноменологической теории поляризации [33]; *3* – результаты, полученные экспериментально при изучении пространственного распределения поляризации в пленках ПВДФ–ПТрФЭ [18].

при свободных граничных условиях и данные экспериментального изучения пространственного распределения поляризации методом PPS в пленках сополимера толщиной 30 мкм, поляризованных в импульсном режиме с блокирующими электродами [18] представлены на рис. 4. Там же приведены результаты расчетов, произведенных в рамках феноменологической теории поляризации [33]. В этой теории пленка толщиной h рассматривается как сплошная среда, для которой параметр порядка задается формулой

$$\mu = 1 - \frac{\mathrm{ch}(\alpha x)}{\mathrm{ch}(\alpha h/2)} \qquad (16)$$

В выражении (16) величина x может принимать значения от $-h/2$ до $h/2$ (соответственно -15 мкм $\le h \le 15$ мкм), параметр α для сополимера ПВДФ–ПТрФЭ необходимо выбрать равным 8.5×10^4 м$^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приближения среднего молекулярного поля Ланжевена–Вейсса в моделях сегнетоэлектриков и ферромагнетиков с взаимодействиями дипольного типа, в которых структурной единицей является жесткий элемент (в данном случае электрический или магнитный диполь), несколько завышают значения параметра ориентационного порядка μ (кривые *1* и *2* на рис. 2) по сравнению со значениями, полученными для модифицированной модели гауссовых субцепей. Сходные результаты были получены и для многосегментной модели цепи из квазиупругих сегментов с фиксированной в среднем длиной при наличии внешних полей или молекулярного самосогласованного ЖК-поля для систем с квадрупольными взаимодействиями [34] или для многоцепных и среднеполевых моделей из гибких и жестких сегментов с ориентационными взаимодействиями дипольного типа [19]. В этих моделях [19, 34] при одинаковых значениях ориентирующего (внешнего, внутреннего локального или среднего) поля упорядоченность жестких сегментов всегда больше, чем в моделях, построенных из гибких сегментов (гауссовых субцепей). Лишь при большой упорядоченности модели из гибких сегментов с фиксированной в среднем длиной и недеформируемых элементов становятся качественно эквивалентными. Монотонное уменьшение параметра порядка μ_n для протяженного слоя (N_2, $N_3 \to \infty$) с ростом длины цепей N_1 можно объяснить накоплением флуктуаций ориентаций сегментов. При этом с увеличением числа гибких сегментов N_1 параметр порядка перестает зависеть от местоположения (номера n) сегмента в цепи (рис. 3а). Рост параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\beta = E_1/E_2$ в системе приводит к постепенному повышению упорядоченности цепей в слое (рис. 3б).

Результаты расчета параметра ориентационного порядка μ_n для трехмерной модифицированной многоцепной модели протяженного слоя достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными [16], полученными при изучении распределения поляризации для средней части пленки (в области "плато" на рис. 4).Однако, хотя формула (16) в феноменологической теории [33] значительно лучше описывает поведение величины μ_n на концах пленки, она не позволяет исследовать закономерности образования внутри- и межцепного порядка в полимерных сегнетоэлектриках на микроскопическом уровне. Таким образом, предложенные в работах [19, 20] многоцепные модели могут успешно использоваться для объяснения эффектов упорядочения в полимерных сегнетоэлектрических пленках ПВДФ–ПТрФЭ разной толщины.

Авторы выражают благодарность А.В. Солнышкину и А.А. Рычкову за подробные экспериментальные данные, любезно предоставленные ими для выполнения настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physics of Polymer Surfaces and Interfaces / Ed. by I.C. Sanchez, L.E. Fitzpatrick. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
2. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films / Ed. by A. Karim, S. Kumar Singapore: Word Scientific, 2000.
3. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
4. *Павлов Г.М., Грищенко А.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
5. *Mischler C., Baschnagel J., Dasgupta S., Binder K.* // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 467.
6. *Saulnier F., Raphael E., de Gennes P.-G.* // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. P. 061607.
7. *Furukawa T.* // Phase Transitions. 1989. V. 18. № 9. P. 143.
8. *Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M.* The Applications of Ferroelectric Polymers. New York: Chapman and Hall, 1988.
9. *Sessler G.M.* Electrets. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
10. *Furukawa T., Date M., Fukada E.* // Ferroelectrics. 1980. V. 57. № 1. P. 63.
11. *Yagi T., Tatemoto M., Sako J.* // Polym. J. 1980. V. 12. № 3. P. 209.
12. *Lovinger A.J.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1529.
13. *Kepler R.G., Anderson R.A.* // Ferroelectric Polym. Adv. Phys. 1992. V. 41. № 7. P. 1.
14. *Bellet-Amelric E., Legrand J.F.* // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 3. № 5. P. 225.
15. *Лотонов А.М., Иевлев А.С., Гаврилова Н.Д., Верховская К.А., Юдин С.Г.* // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 6. С. 1101.
16. *Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Богомолов А.А., Холкин А.Л., Kunstler W., Gerhard R.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 9. С. 18.
17. *Печерская Е.А.* // Измерительная техника. 2007. № 10. С. 54.
18. *Рычков А.А., Рычков Д.А., Трифонов С.А.* Полимерные диэлектрики. СПб.: Книжный Дом, 2005.
19. *Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 891.
20. *Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
21. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.С.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
22. *Максимов А.В., Максимова О.Г., Федоров Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1151.
23. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
24. *Нагаев Э.Л.* // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 11. С. 3270.
25. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
26. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.
27. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
28. *Bernholc J., Lu W., Nakhmanson S.M., Hahn P.H., Meunier V., Buongiorno Nardelli M., Schmidt W.G.* // Molec. Phys.. 2007. V. 105. P. 147.
29. *Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
30. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
31. *Будтов В.П., Консетов В.В.* Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1983.
32. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
33. *Зубко С.П.* // Тез. XVIII Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков. СПб., 2008. С. 90.
34. *Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Карпов Е.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 582–592

МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541(64+183)

АДСОРБЦИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ НА УЗОРЧАТУЮ ПОВЕРХНОСТЬ[1]

© 2011 г. А. А. Глаголева*, В. В. Василевская, А. Р. Хохлов* ,****

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет*

119992 Москва, Ленинские горы

***Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 10.09.2010 г.
Принята в печать 20.10.2010 г.

Методом молекулярной динамики исследована адсорбция макромолекул A-*graft*-B на узорчатых плоских поверхностях, состоящих из областей *a* и *b*, которые специфически взаимодействуют со звеньями цепи. Рассмотрены поверхности с узорами в виде кругов различного радиуса и в виде спиральной полосы. При адсорбции макромолекулы A-*graft*-B на такие узорчатые поверхности происходит эффективное распознавание. Под распознаванием понимается то, что при должном сочетании архитектуры макромолекулы и энергетических параметров ее взаимодействия с областями плоскости макромолекула может разместиться вдоль границы круга заданного радиуса или остановиться в заданном месте спиральной полосы.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в научной литературе активно обсуждаются вопросы, связанные с процессом распознавания поверхностей макромолекулами. Интерес к этим исследованиям вызван многими факторами. С одной стороны, распознавание поверхности полимером или селективное молекулярное распознавание управляет многими биологическими процессами, такими как связывание белков с ДНК [1], внутриклеточное распознавание и т.д. [2–4]; с другой стороны, свойство полимеров распознавать и адсорбироваться на той или иной поверхности необходимо для решения ряда прикладных задач, например направленного действия лекарств в фармацевтике, конструирования биосенсорных материалов и микроэлектронных плат.

Молекулярное распознавание поверхности – это, по сути, способность гетерополимера заданной архитектуры преимущественно адсорбироваться на гетерогенной поверхности с заданным узором или выбрать его среди множества похожих. Узоры на поверхности могут быть созданы литографическим методом [5, 6], посредством окисления кремниевых поверхностей с использованием атомно-силового микроскопа [7] или путем нанесения тонких пленок микрофазно-расслоенного диблок-сополимера [8, 9].

Ключевым фактором, контролирующим эффективность распознавания макромолекулой поверхности с заданным узором, является особенность взаимодействия макромолекулы с твердой подложкой при адсорбции.

Известно [10–14], что адсорбция полимерной цепи определяется балансом энергетического выигрыша от взаимодействия с притягивающей поверхностью и проигрыша в энтропии вследствие уменьшения возможного числа конформаций адсорбированной цепи по сравнению со свободной.

В работе [15] методом перебора последовательностей были изучены процессы молекулярного распознавания сополимерами химически структурированной поверхности. Показано, что для эффективного распознавания узора на поверхности узор должен отвечать определенным требованиям. Так, например, он должен содержать предпочтительно гидрофобные области, притягивающие полимерные звенья, а макромолекула должна состоять по крайней мере из двух типов звеньев A и B, по-разному взаимодействующих с различными частями узора. При этом, с одной стороны, оптимальные с точки зрения адсорбции на заданной поверхности сополимеры

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-12263-офи_м) и Департамента государственной научно-технической и инновационной политики Министерства образования и науки.

E-mail: vvvas@polly.phys.msu.ru (Василевская Валентина Владимировна); starostina@polly.phys.msu.ru (Глаголева Анна Александровна).

могут обладать довольно разным составом и распределением звеньев по составу. С другой стороны, небольшие мутации последовательности могут привести к значительным изменениям в адсорбционной способности и к существенному ухудшению способности к распознаванию [16].

Адсорбционный переход сополимеров, состоящих из звеньев двух типов, одни из которых (А) притягиваются к поверхности, а другие (В) – отталкиваются, рассматривался во многих работах [17–31]. В частности, были рассмотрены блок-сополимеры AAAB, AAB, AB, ABB, ABBB [17], кольцевые сополимеры [18], различные виды случайных сополимеров [19–23], макромолекулы сложной архитектуры [24].

В серии работ [25, 26] была исследована адсорбция сополимера AB на химически неоднородной поверхности, состоящей из полосок двух типов (*a* и *b*), которые по ширине равны между собой, притягивают одноименные и отталкивают разноименные звенья. В данном случае статистика сополимера AB, эффективно распознающего поверхность, определяется шириной полос, длиной цепи, а также температурой. При низких температурах для распознавания поверхности наиболее эффективен сополимер с распределением звеньев, близким к случайному. В режиме сильной адсорбции такой сополимер располагается вдоль границы полос *ab*. Если температура выше, более эффективен полимер, имеющий блочную структуру. При этом чем шире полоса на субстрате, тем больше длина химически однородного блока сополимера. Эффективность распознавания поверхности определяется тем, что для каждой пары полимер–поверхность существует своя температура адсорбции, и "эффективно распознающий поверхность" сополимер переходит в адсорбционное состояние при более высоких температурах. В работе [27] было показано, что оптимальная ширина полосы, при которой распознавание диблок-сополимером AB наиболее эффективно, не зависит от длины цепи. В работах [28, 29] исследовался процесс адсорбции мультиблок-сополимера на так называемой шахматной доске, т.е. поверхности, представляющей собой совокупность квадратных областей с разным сродством к блокам макромолекулы. Резкость адсорбции в таких системах растет по мере увеличения специфических взаимодействий звеньев с различными областями "шахматной доски". Проведенный в работе [30] анализ влияния регулярности распределения неоднородностей на поверхности на адсорбционный переход показал, что при адсорбции макромолекул наибольшее значение имеет размер неоднородностей, а не их пространственное распределение. В работе [31] продемонстрировано, что точность распознавания улучшается по мере увеличения общей гетерогенности системы, т.е. усложнения узора, роста числа химически неоднородных областей на поверхности и увеличения числа типов звеньев, входящих в цепь.

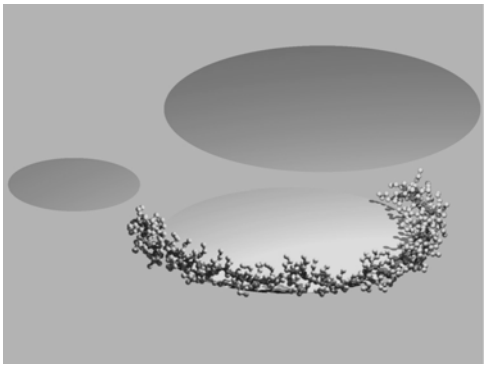


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекулы, "распознавшей заданный узор" на поверхности, состоящей из совокупности кругов различного радиуса *R*.

В данной работе мы изучили процессы распознавания сополимерными макромолекулами поверхности, узор которой представляет собой совокупность кругов разного радиуса *R* (рис. 1). Мы предположили, что для распознавания такой поверхности эффективно использовать не линейные, а гребнеобразные макромолекулы A-*graft*-B, остов и боковые группы которых селективно взаимодействуют с внутренней частью круга и плоскостью вне него. При этом положили, что макромолекула распознает узор в том случае, если из всей совокупности кругов она "выберет" круг определенного радиуса и разместится вдоль его границы.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Для решения основной задачи мы вначале рассмотрели адсорбцию одиночной гребнеобразной макромолекулы A-*graft*-B на плоской химически неоднородной поверхности, состоящей из областей двух типов *a* и *b*. Области *b* образуют на плоскости круг радиуса *R*, области *a* – плоскость вне этого круга.

Гребнеобразная макромолекула A-*graft*-B (степень полимеризации основной цепи *N*, боковых цепей *n*, расстояние между точками пришивки боковых цепей *m*) состоит из мономерных звеньев двух типов A и B. Звенья A формируют основную цепь, звенья B – боковые цепи. Звенья A и B притягиваются к одноименным областям на плоской поверхности (боковые группы – к внутренности круга *b*, основная цепь – к поверхности *a* вне него), звенья A отталкиваются от области внутри круга. Ясно, что при достаточно сильном

притяжении к плоскости макромолекула будет адсорбироваться на поверхности и что положение ее на плоскости определяется балансом взаимодействий основной и боковых цепей с участками узора на плоскости.

Для количественной характеристики этих взаимодействий были выполнены расчеты. Исследования проводили методом молекулярной динамики, решая систему уравнений Ньютона.

Макромолекула была представлена как совокупность бусинок двух типов A и B. Соседние по цепи бусинки связаны ковалентными связями, длина которых, равная единице, поддерживалась при помощи релаксационного алгоритма "rattle" [32].

Мономерные звенья A и B взаимодействуют между собой и с плоскостью. Взаимодействия между мономерными звеньями A и B (вернее, соответствующими квазимономерами [33]) складываются из взаимодействий исключенного объема u_{ev} и собственно энергетических взаимодействий u_s.

Взаимодействия исключенного объема положили одинаковыми для звеньев A и B обоих типов и задавали потенциалом отталкивания типа Леннарда–Джонса

$$u_{ev} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} + \frac{1}{4}\right]h(r_0 - r_{ij}) \qquad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между взаимодействующими звеньями i и j, $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ – радиус обрезания потенциала, $h(r) = \begin{cases} 1, & r_0 \geq r_{ij} \\ 0, & r_0 < r_{ij} \end{cases}$ – функция Хевисайда.

В уравнении (1) параметр ε определяет силу взаимодействия и контролирует энергетическую шкалу, а величина σ – характерные пространственные масштабы. Положили, что $\sigma = \varepsilon = 1$ для всех парных взаимодействий, и все результаты, приведенные в настоящей работе, даны в терминах этих величин. Кроме того, использована относительная шкала температур в единицах $\tau = \varepsilon/k_B$.

Рассмотрен случай, когда звенья A взаимодействуют между собой и со звеньями B только посредством исключенного объема.

При описании взаимодействия макромолекул с поверхностью используют различные методы.

Прежде всего это так называемый "атомистический" метод, когда учитываются парные взаимодействия мономерных звеньев со случайно или некоторым образом распределенными по поверхности силовыми группами. Этот метод требует больших вычислительных затрат, особенно при случайном распределении силовых центров, поскольку для того, чтобы избежать влияния распределения на результаты расчетов, необходимо провести несколько компьютерных экспериментов с различными распределениями поверхностных силовых центров. В работе [34] был предложен метод неявного учета силовых центров на поверхности для случая их регулярного расположения (характерного, например, для графита) и показано, что суммарный потенциал может быть представлен в виде суперпозиции двух слагаемых, зависящих от расстояния от частицы до поверхности.

В настоящей работе рассмотрен случай, когда изучаются общие свойства, для которых неважны детали строения поверхности. Поэтому предполагается, что она локально однородна, и вводятся упрощенные потенциалы, в которых взаимодействие мономерных звеньев с поверхностью определяется только расстоянием от нее.

В расчетах предположили, что потенциал $u_{ads}(i)$ взаимодействия i мономерного звена с плоскостью является суммой двух слагаемых:

$$u_{ads}(i) = u_{ads_rep}(i) + u_{ads_j}(i) \qquad (2)$$

Первое слагаемое u_{ads_rep} описывает короткодействующее отталкивание звеньев A и B на малых расстояниях от плоскости вследствие ее непроницаемости. Оно было принято одинаковым для звеньев обоих типов A и B, не зависимым от области поверхности, с которой взаимодействует звено, и описано потенциалом Леннарда–Джонса:

$$u_{ads_rep}(i) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{z_i}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z_i}\right)^{6} + \frac{1}{4}\right]h(r_0 - z_i), \qquad (3)$$

где z_i – расстояние от i-й частицы до плоскости, r_0 – радиус обрезания потенциала: $r_0 = 2^{1/6}\sigma$.

Второе слагаемое u_{ads_j} отвечает за специфические взаимодействия звеньев каждого типа j = A, B с узором на плоскости. Это слагаемое зависит от типа звена. В соответствии с основной задачей работы предположили, что звенья A основной цепи отталкиваются от круга и притягиваются областью вне круга, тогда как звенья B боковых цепей притягиваются кругом, а их притяжение к плоскости вне круга быстро убывает до нуля с увеличением расстояния от круга. Для потенциалов u_{ads_A} и u_{ads_B} были использованы выражения:

$$u_{ads_A}(i) = \begin{cases} -\varepsilon_{AP}\exp(-z_i/\Delta), & r_i > R+1 \\ \varepsilon_{AP}\exp(-z_i/\Delta)\cos(0.5\pi(r_i - R + 1)), & R-1 < r_i < R+1 \\ \varepsilon_{AP}\exp(-z_i/\Delta), & r_i < R-1 \end{cases} \qquad (4)$$

$$u_{ads_B}(i) = \begin{cases} -\varepsilon_{BP}\exp(-z_i/\Delta)\exp(-(r_i - R)^2/2\Delta^2), & r_i > R \\ -\varepsilon_{BP}\exp(-z_i/\Delta), & r_i < R \end{cases} \qquad (5)$$

В уравнениях (4) и (5) r_i – расстояние от центра круга до ортогональной проекции радиуса-вектора i-й частицы на плоскость, Δ – коэффициент, ε_{AP} и ε_{BP} – параметры взаимодействий звеньев A и B с плоскостью. В проделанных расчетах приняли, что энергетический параметр притяжения мономерных звеньев A основной цепи к сайтам круга b равен параметру взаимодействия звеньев A с областью вне круга a. Отметим, что результаты данных вычислений качественно совпадают с результатами, полученными при использовании потенциалов, в которых разные области a и b состоят из явных силовых центров, шариков различного типа, по-разному взаимодействующих со звеньями A и B. Однако в этом случае существенно снижаются время и сложность вычислений.

Молекулы растворителя были включены в расчет неявно, как непрерывная среда. Для учета того, что система находится в контакте с внешним резервуаром, имеющим температуру T, уравнения движения дополнили членом, описывающим трение, и слагаемым ланжевеновского нескоррелированного шума Q, которое связано с вязкостью растворителя Γ через флуктуационно-диссипационную теорему $\langle Q_{\alpha i}(0)Q_{\alpha i}(t)\rangle = 2\Gamma_i k_B T\delta(t)$ ($\alpha = x, y, z$; i – номер частицы). Параметр Γ зависит от поверхности частицы, доступной для растворителя. Для каждой частицы проводится расчет доступной для растворителя поверхности A_i. Параметр Γ_i определяется как $\Gamma_i = \Gamma_0 A_i/A_{max}$, где A_{max} – максимальная для данной модели площадь поверхности, доступной для растворителя, Γ_0 – опорная константа, значение которой принято за единицу. Например, если цепь находится в глобулярной конформации, для частицы в ядре глобулы Γ_i может оказаться равным нулю, и тогда сила трения и случайная сила тоже будут равны нулю.

При проведении эксперимента цепочку макромолекулы сначала уравновешивали без взаимодействия с плоскостью ($\varepsilon_{AP} = \varepsilon_{BP} = 0$). Затем включали взаимодействия мономерных звеньев с плоскостью, после чего в течение 1×10^6 шагов осуществляли уравновешивание, которое заканчивалось по достижении постоянной потенциальной энергии системы. Затем проводили расчет в течение 5×10^6 шагов. Состояние системы анализировали визуально, а также измеряли потенциальную энергию адсорбции цепи в расчете на одно звено E_{ads}. Для определения E_{ads} сумму слагаемых, представленных в формулах (2)–(5), делили на количество частиц.

Были выполенены расчеты для двух значений степени полимеризации основной цепи $N = 128$ и 256 и трех значений степени полимеризации боковых цепей $n = 2$, 4 и 8. Рассмотрены случаи, когда боковые цепи "пришиты" к каждому звену основной цепи ($m = 1$) и через одно звено ($m = 2$). Энергетические параметры ε_{AP} и ε_{BP} взаимодействия звеньев с узором на поверхности варьировали в пределах от 1 до 7 с единичным шагом, а радиус круга R изменяли от 5 до 50 также с единичным шагом. Во всех расчетах относительная температура системы T и параметр Δ оставались постоянными и численно равными трем.

Расчеты были проведены с использованием ресурсов суперкомпьютера СКИФ МГУ "Чебышев".

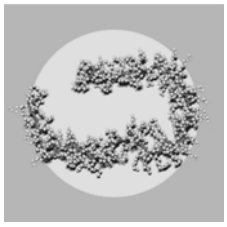
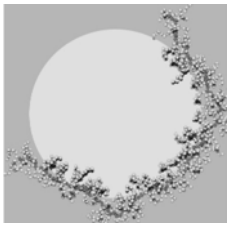
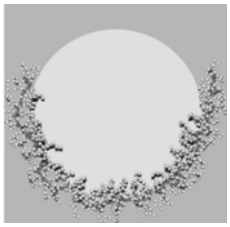
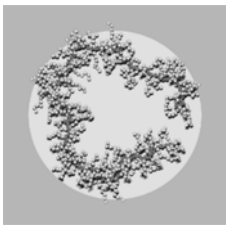
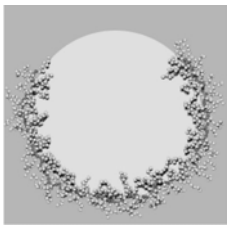
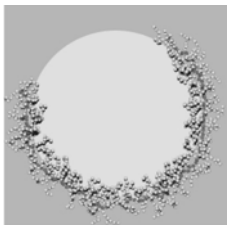
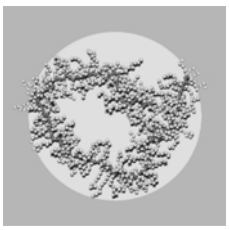
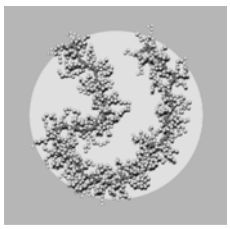
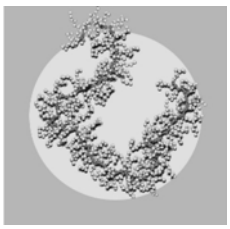
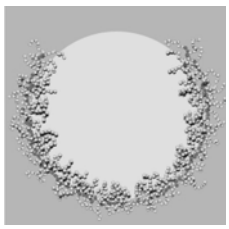
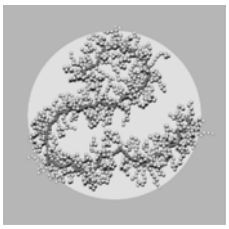
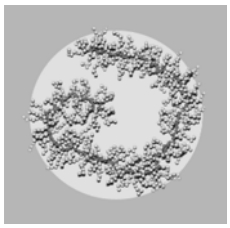
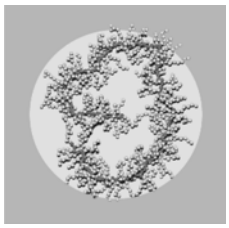
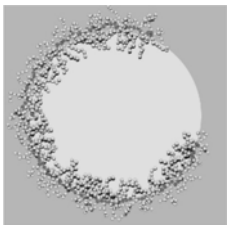
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее наглядный способ анализа состояния системы визуальный. В табл. 1 и 2 представлены мгновенные снимки макромолекулы ($N = 128$, $n = 8$ и $m = 1$ и 2) при $R = 20$ и различных значениях энергетических параметров ε_{AP} и ε_{BP}.

Видно, что при малых значениях параметров ε_{AP} и ε_{BP} ($\varepsilon_{AP} = \varepsilon_{BP} = 1$) молекула адсорбируется только частично и располагается произвольно – часть ее внутри круга, часть вне него. При фиксированном значении притяжения звеньев боковых цепей $\varepsilon_{BP} = 1$ по мере увеличения притяжения ε_{AP} основной цепи к плоскости (от $\varepsilon_{AP} = 3$ до $\varepsilon_{AP} = 7$) макромолекула все более смещается в область вне круга. Напротив, при фиксированном значении притяжения звеньев основной цепи $\varepsilon_{AP} = 1$ увеличение притяжения звеньев B боковых цепей (от $\varepsilon_{BP} = 1$ до $\varepsilon_{BP} = 7$) к кругу приводит к тому, что цепочка находится внутри него. Вдоль границы круга цепочка располагается только при определенном балансе энергий взаимодействия боковых цепей и основной цепи с соответствующими сайтами.

В рассматриваемых случаях при плотной пришивке боковых цепей $m = 1$ (табл. 1) макромолекула размещается вдоль границы круга так, что практически все звенья B боковых цепей располагаются внутри круга, а звенья A основной цепи – вне него, только при самых высоких значениях энергии притяжения звеньев A $\varepsilon_{AP} = 7$ и при достаточно высоких энергиях притяжения к плоскости звеньев B $\varepsilon_{BP} \geq 3$. Когда боковые цепи пришиты с меньшей плотностью (табл. 2, $m = 2$), такое расположение вдоль границы круга наблюдается при меньших значениях ε_{AP} ($\varepsilon_{AP} > 5$), но при бóльших значениях энергии $\varepsilon_{BP} \geq 5$. К примеру, при значении энергии $\varepsilon_{AP} = 7$ расположение вдоль границы начинается при $\varepsilon_{BP} \geq 5$, тогда как при $m = 1$ размещение цепи вдоль границы наблюдалось уже при $\varepsilon_{BP} \geq 3$.

Таблица 1. Мгновенные снимки макромолекулы при $N = 128$, $n = 8$, $m = 1$ на плоскости с кругом радиуса $R = 20$

ε_{BP}	Мгновенные снимки макромолекулы при разных ε_{AP}			
	1	3	5	7
1				
3				
5				
7				

Таким образом, визуальный анализ показал, что действительно можно выделить область значений параметров, при которых цепь расположится по границе круга, причем при меньшей плотности пришивки боковых цепей область значений энергий притяжения ε_{AP} и ε_{BP}, при которых цепь преимущественно находится вдоль границы круга, шире.

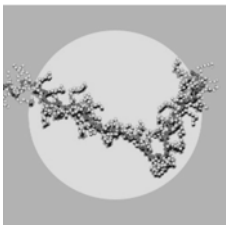
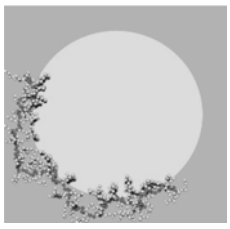
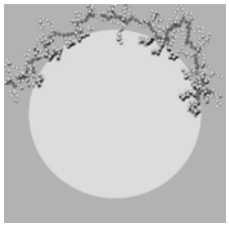
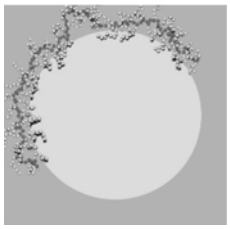
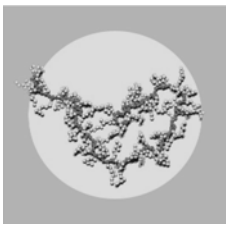
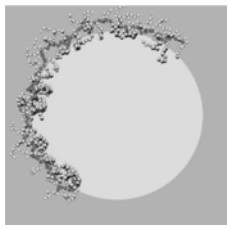
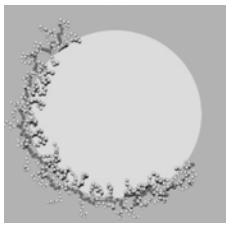
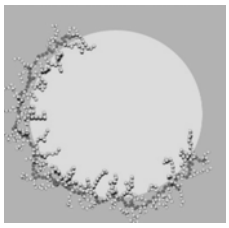
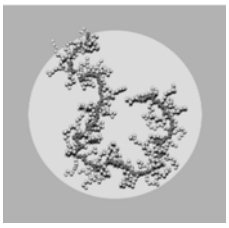
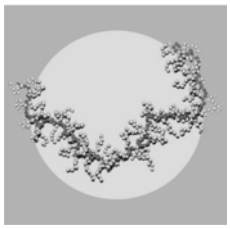
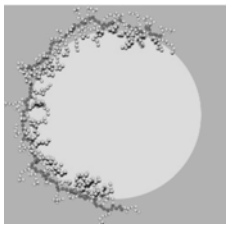
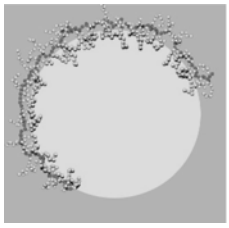
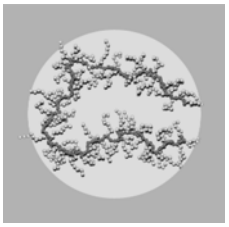
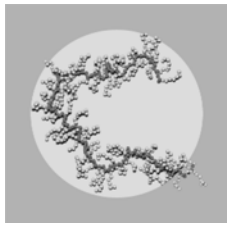
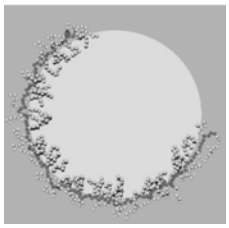
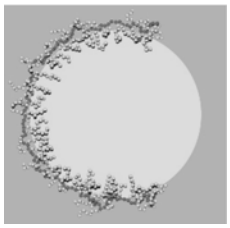
Для количественной оценки процесса адсорбции была рассчитана энергия E_{ads} адсорбции цепи в расчете на одно звено:

$$E_{ads} = \frac{\sum\limits_{j=A,B} \sum\limits_{i=1,N+Nn/m} u_{ads_j}(i)}{N + Nn/m} \qquad (6)$$

В выражении (6) суммирование производится по всем мономерным звеньям. Ясно, что энергия адсорбции E_{ads} минимальна, когда адсорбируется (т.е. контактирует с поверхностью) максимальное число звеньев A и B. Это происходит при расположении цепи вдоль границы круга. При смещении макромолекулы внутрь круга b или на плоскость a вне него от поверхности отрываются соответственно звенья A основной или звенья B боковых цепей, и величина E_{ads} растет. При полном отрыве макромолекулы от плоскости E_{ads} становится равной нулю.

На рис. 2 представлены зависимости энергии адсорбции E_{ads} от радиуса круга R для цепи из $N = 128$ (а) и 256 (б) мономерных звеньев при длине боковых цепей $n = 8$ и различной плотности пришивки m. Значения параметров притяжения $\varepsilon_{AP} = 7$, $\varepsilon_{BP} = 3$ были выбраны таким образом, чтобы обе макромолекулы при $R = 20$ (табл. 1 и 2) располагались вдоль границы. Действительно, видно, что в области $R \sim 20–30$ энергия адсорбции E_{ads} в обоих случаях минимальна (рис. 2а и 2б). Зависимости $E_{ads}(R)$ немонотонны, что легко объяснить. При малых значениях R кривизна гра-

Таблица 2. Мгновенные снимки макромолекулы при $N = 128$, $n = 8$, $m = 2$ на плоскости с кругом радиуса $R = 20$

ε_{BP}	Мгновенные снимки макромолекулы при разных ε_{AP}			
	1	3	5	7
1				
3				
5				
7				

ницы круга достаточно высока, а полная длина окружности невелика, так что макромолекула не может разместиться полностью вдоль границы *a* и *b* в силу энтропийных причин и взаимодействий исключенного объема между звеньями. Она располагается частично по границе круга, а частично вне этой границы. По мере роста R протяженность границы увеличивается, уменьшаются ограничения, обусловленные исключенным объемом, вся цепь размещается вдоль границы круга, и энергия адсорбции E_{ads} падает. Существует область R, при которых максимальное количество звеньев А и В находится в контакте с плоскостью. В случае $N = 128$, $m = 2$ (рис. 2а) это область от ~11 до ~25.

Рост длины основной цепи ведет к тому, что минимум энергии адсорбции сдвигается в область бóльших значений $R \approx 25–30$ (рис. 2б). При дальнейшем увеличении радиуса R круга энергия адсорбции E_{ads} начинает расти. Анализ показал, что это обусловлено уменьшением числа адсорбированных звеньев как основной, так и боковой цепи. По-видимому, данное обстоятельство связано с тем, что при больших значениях R внутренняя кривизна гребнеобразной цепи [35–38] становится много меньше, чем радиус кривизны окружности, и такое чрезмерное выпрямление остова цепи становится энтропийно невыгодно. Основная цепь стремится изогнуться, что приводит к ее отрыву от области вне круга *a*. Полный отрыв основной цепи А от области *a* (указан на графике стрелкой) при $m = 2$ осуществляется довольно резко, что выражается в практически скачкообразном увеличении энергии адсорбции E_{ads} при $R \sim 40$. При более плотной пришивке цепей ($m = 1$) смещение цепи с границы круга занимает большую область значений R и завершается при $R > 50$. Таким образом, ширина области, где цепь располагается вдоль границы круга, зависит от m. Из рис. 2 следует, что рост плотности при-

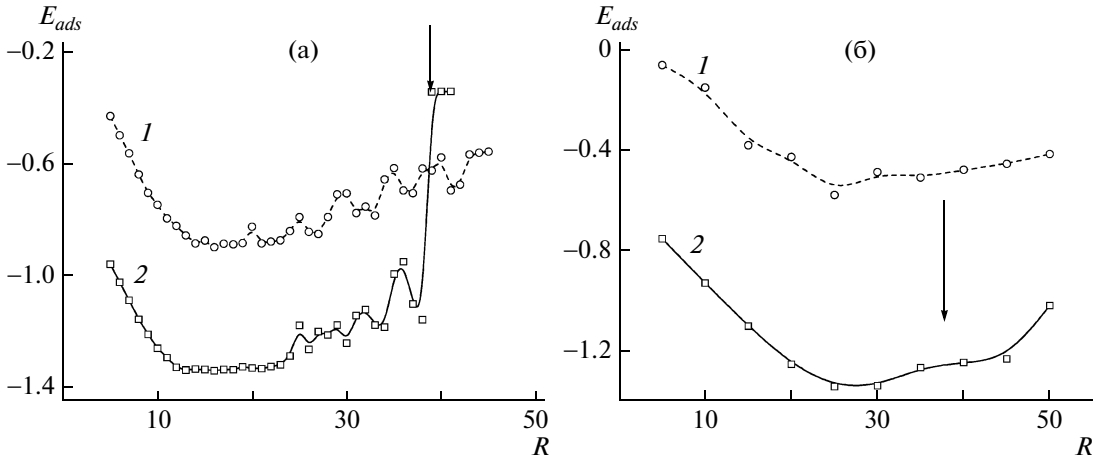


Рис. 2. Зависимости энергии адсорбции E_{ads} от радиуса R узора для цепей различных степеней полимеризации $N = 128$ (а) и 256 (б). $n = 8$. $\varepsilon_{AP} = 7$, $\varepsilon_{BP} = 3$. $m = 1$ (*1*) и 2 (*2*). Здесь и на рис. 3 стрелками показаны точки отрыва основной цепи от области *a*. Пояснения в тексте.

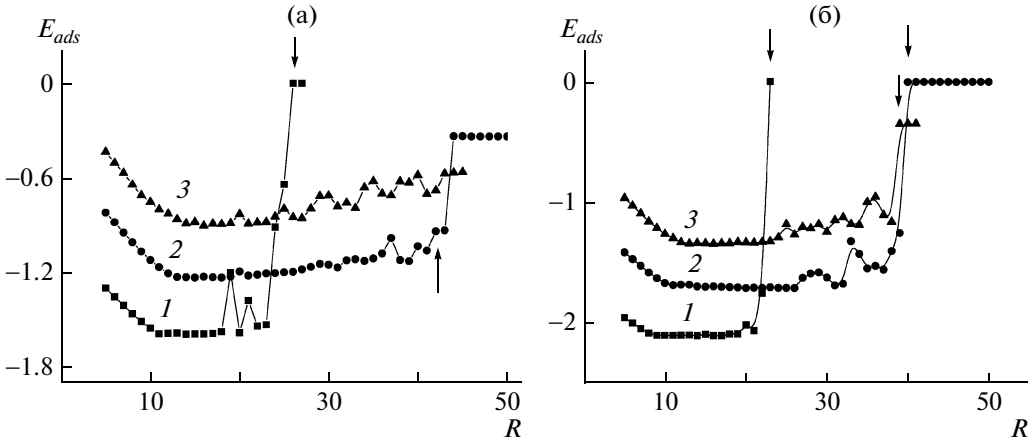


Рис. 3. Зависимости энергии адсорбции E_{ads} от радиуса R узора для цепей с различной плотностью пришивки боковых цепей $m = 1$ (а) и 2 (б) и длиной боковых цепей $n = 2$ (*1*), 4 (*2*) и 8 (*3*). $N = 128$, $\varepsilon_{AP} = 7$, $\varepsilon_{BP} = 3$.

шивки боковых цепей (от $m = 2$ до $m = 1$), повышая жесткость молекулы, расширяет область значений радиуса R, при которых цепь располагается вдоль границы круга, поскольку с увеличением R более жесткой цепи энтропийно выгоднее оставаться на границе узора, а не отрываться от нее.

Уменьшение длины боковой цепи n приводит к тому, что отрыв макромолекулы от границы круга *b* происходит в области меньших R (рис. 3). Если длина боковых цепей $n = 4$, то цепочка из $N = 128$ звеньев с прививкой боковых цепей к каждому второму звену ($m = 2$) отрывается от границ круга радиуса при $R \geq 39$, а с плотной прививкой боковых цепей ($m = 1$) от границ кругов с $R \geq 43$. Если длина боковых цепей относительно мала ($n = 2$), то резкое увеличение энергии адсорбции наблюдается при $R \sim 23$–25, когда цепь не только смещается с границы *ab*, но и полностью отрывается от поверхности.

Мгновенные снимки расположения цепи на поверхностях с кругами разных радиусов показаны на рис. 4. Видно, что при увеличении радиуса круга макромолекула с длинными боковыми привесками ($n = 8$, рис. 4а) смещается с границы *ab* внутрь круга *b*, а цепь с короткими боковыми привесками отрывается от поверхности, переходя из адсорбированного состояния в свободное (рис. 4б, $n = 2$).

Это неудивительно, поскольку чем больше длина боковых цепей n, тем больше энергетические взаимодействия боковых цепей В с кругом, стабилизирующие адсорбцию цепи как на границе узора *ab*, так и внутри круга *b*, когда размеще-

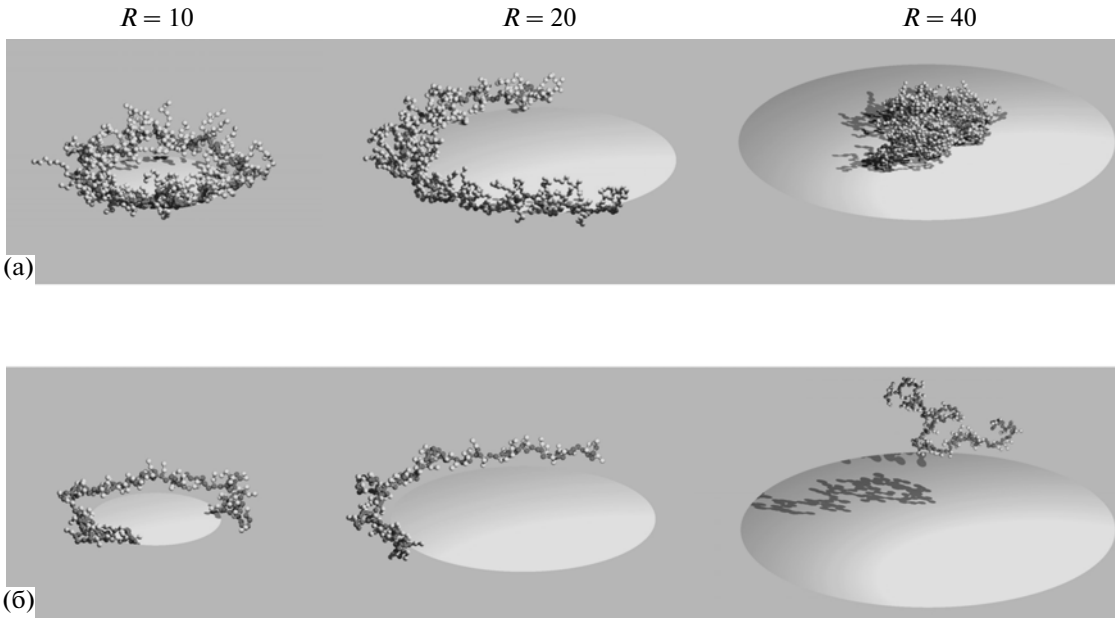


Рис. 4. Мгновенные снимки макромолекул на поверхностях с узорами разного радиуса при $N = 128$, $m = 2$, $n = 8$ (а) и 2 (б).

ние по поверхности становится энтропийно невыгодным.

Таким образом, действительно, при адсорбции макромолекулы A-*graft*-B на узорчатую поверхность происходит эффективное распознавание, в том смысле, что при возможности выбора макромолекула может разместиться вдоль окружности заданного радиуса при должном сочетании архитектуры макромолекулы и энергетических параметров ее взаимодействия с плоскостью. Если это так, то можно предположить, что эффективное распознавание произойдет и в случае других сложных узорчатых поверхностей, на которые нанесены узоры, имеющие *ab* границы с переменной кривизной.

С целью проверки данного утверждения в настоящей работе была рассмотрена адсорбция макромолекул A-*graft*-B на узорчатой поверхности, которая конструировалась следующим образом. На плоскость были "нанесены" две спирали $\rho = 10\varphi$ и $\rho = 10\varphi + 20$, образующие спиральную полосу (рис. 5), и предположено, что участки поверхности между ними состоят из областей *a* и притягивают звенья A основной цепи. Поверхность вне этой области состояла из областей *b* и соответственно притягивала звенья B боковых цепей.

Была рассмотрена макромолекула из $N = 128$ звеньев, к каждому второму из которых ($m = 2$) была привита боковая цепь из $n = 8$ мономерных звеньев. Взаимодействие звеньев с поверхностью описывали потенциалом (4), (5). Значения энергетических параметров приняты равными $\varepsilon_{AP} = 7$, $\varepsilon_{BP} = 3$. Компьютерный эксперимент выполняли следующим образом. Вначале макромолекулу уравновешивали без взаимодействий с плоскостью ($\varepsilon_{AP} = \varepsilon_{BP} = 0$), затем размещали вблизи определенного места узора, включали взаимодействия с плоскостью ($\varepsilon_{AP} = 7$, $\varepsilon_{BP} = 3$) и следили за смещением макромолекулы. Была проведена серия экспериментов, результаты которых суммированы и представлены на рис. 5.

На рис. 5а в начальный момент времени ($t = 0$) макромолекула находилась в самом начале спиральной полосы. Видно, что, претерпев переход в связанное состояние, макромолекула вначале смещается вдоль спирали ($t = 1.5 \times 10^6$), а затем останавливается в некоторой области ($t = 2.5 \times 10^6$). Анализ показал, что она флуктуирует в окрестности этой области бесконечно долго и что радиус кривизны области совпадает с оптимальным для данной макромолекулы радиусом кривизны $R \approx 30$.

На рис. 5б в начальный момент времени ($t = 0$) макромолекула была размещена вблизи области спирали, где радиус кривизны чуть больше оптимального. Видно, что уже к моменту $t = 2 \times 10^6$ макромолекула возвращается в область оптимальной кривизны и с течением времени $t = (3–5) \times 10^6$ не уходит от этой области.

Однако если макромолекулу первоначально помещали вдали от центра спирали (рис. 5в, $t = 0$), она адсорбировалась на дальнем витке спирали в том месте, над которым находилась первоначально, и практически не смещалась к центру спирали ($t = 2.5 \times 10^6$, $t = 5 \times 10^6$). Такое поведение макро-

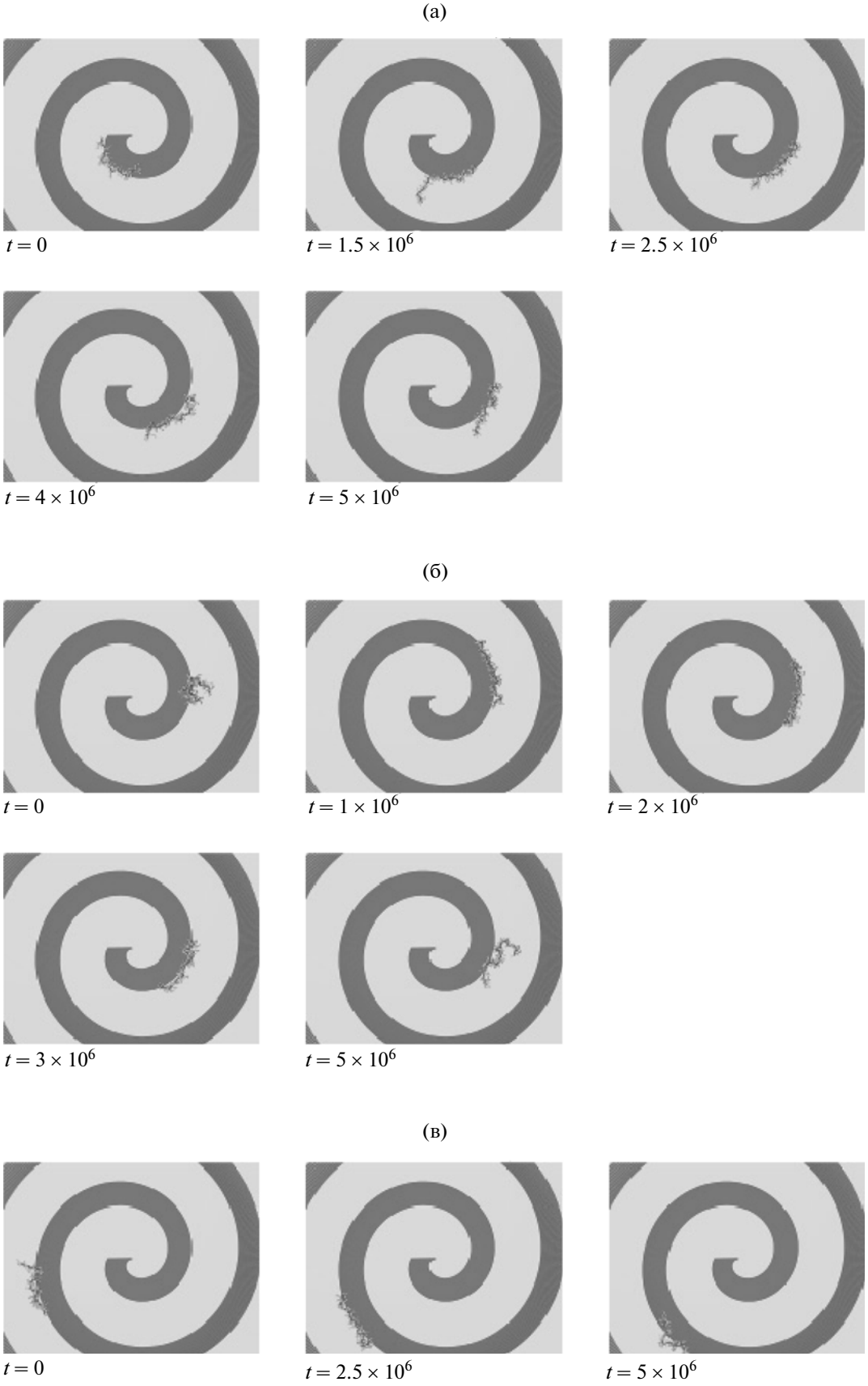


Рис. 5. Мгновенные снимки макромолекулы, адсорбированной на спиральном узоре в различные моменты времени. Пояснения в тексте.

молекулы связано с тем, что на дальних витках спирали кривизна межфазной границы *ab* мало изменяется, поэтому нет условий для предпочтительного смещения цепи.

Таким образом, макромолекулы строения A-*graft*-B, взаимодействующие специфическим образом с узорчатой поверхностью *ab* со спиральным узором, могут при адсорбции сместиться на участок с наиболее предпочтительной кривизной *R*. Анализ показал, что положение на узоре в первую очередь определяется архитектурой макромолекулы, но зависит также и от взаимодействия звеньев с областями узора.

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что действительно макромолекулы A-*graft*-B могут избирать на узорчатой поверхности участки для предпочтительной адсорбции. Эффективность гребнеобразных макромолекул в этом смысле, по-видимому, может быть значительно обогащена посредством введения жесткости цепи, специфических взаимодействий между звеньями, заданием особенной, например, белковоподобной статистики распределения точек пришивки боковых цепей [39, 40].

Способность гребнеобразных макромолекул к специфическому распознаванию участков с различной кривизной границ между областями поверхности с разными свойствами может быть использована при создании молекулярных моторов и других управляемых полимерных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка. М.: Книжный дом “Университет”, 2002.
2. *Zhdanov V.P.* Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces. New York: Plenum Press, 1991.
3. *Roitt I., Delves P.J.* Essential Immunology. Oxford: Blackwell, 2001.
4. *Lee N.-K., Vilgis T.A.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 5. 050901R.
5. *Burmeister F., Schäfle C., Matthes T., Böhmisch M., Boneberg J., Leiderer P.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 11. P. 2983.
6. *Dziomkina N.V., Vancso G.J.* // Soft Matter. 2005. V. 1. № 4. P. 265.
7. *Garcia R., Calleja M., Perez-Murano F.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 18. P. 2295.
8. *Heier J., Kramer E.J., Walheim S., Krausch G.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6610.
9. *Spatz J.P., Roescher A., Sheiko S., Krausch G., Möller M.* // Adv. Mater. 1995. V. 8. P. 731.
10. *Frish H.L., Simha R., Eirich F.R.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 2. P. 365.
11. *Helfand E.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 307.
12. *Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 1619.
13. *де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
14. *Schmidt M., Binder K.* // J. phys. (Paris). 1985. V. 46. P. 1631.
15. *Bogner T., Degenhard A., Schmid F.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. 268108.
16. *Ros R., Schwesinger F., Anselmetti D., Kubon M., Schafer R., Pluckthum A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1998. V. 95. P. 7402.
17. *Balazs A.C., Gempe M., Lantman C.W.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 168.
18. *Naidenov A., Nechaev S.* // J. Phys. A. 2001. V. 34. № 28. P. 5625.
19. *Grosberg A.Yu., Izrailev S., Nechaev S.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 3. P. 1912.
20. *Denesyuk N.A., Erukhimovich I.Y.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 9. P. 3894.
21. *Moghaddam M.S., Whittington S.G.* // J. Phys. A. 2002. V. 35. № 1. P. 33.
22. *Березкин А.В., Соловьев М.А., Халатур П.Г., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 1000.
23. *Jhon Y.K., Semler J.J., Genzer J., Beevers M., Gus'kova O.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 7. P. 2843.
24. *Yeung C., Balazs A.C., Jasnow D.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 4. P. 1357.
25. *Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 11. 114703.
26. *Krotova M.K., Khalatur P.G.* // European Polymer Congress. Portrož, Slovenia, 2007. P. 45.
27. *Sumithra K., Straube E.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 15. 154701.
28. *Moghaddam M.S., Chan H.S.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 16. 164909.
29. *Sumithra K., Brandau M., Straube E.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 23. 234901.
30. *Chervanyov A.I., Heinrich G.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 8. 084703.
31. *Kriksin A.Yu., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 17. 174906.
32. *Andersen H.C.* // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. № 1. P. 24.
33. *Khokhlov A.R.* // Polymer. 1978. V. 19. P. 1387.
34. *Steele W.A.* //Surf. Sci. 1973. V. 36. № 1. P. 317.
35. *Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Prokhorova S., Sheiko S.S., Moller M., Beers K.L., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 10. P. 3918.

36. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Reineker P., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.* // Eur. Phys. J. E. 2000. V. 1. № 1. P. 99.

37. *Subbotin A., Jong J., ten Brinke G.* // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 20. № 1. P. 99.

38. *Потемкин И.И., Палюлин В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 2. С. 163.

39. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.

40. *Старостина А.А., Клочков А.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1691.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 593–596

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.495.9

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ[1]

© 2011 г. М. Н. Горбунова, В. И. Карманов

Учреждение Российской академии наук
Институт технической химии Уральского отделения РАН
614013 Пермь, ул. Королева, 3

Поступила в редакцию 23.07.2010 г.
Принята в печать 02.11.2010 г.

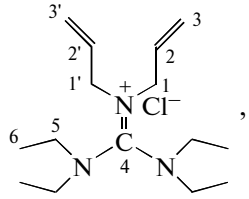
Радикальная сополимеризация 1,1,3,3-тетраэтил-2,2-диаллилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой в массе и в органических растворителях протекает с образованием сополимеров с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию. Установлено, что 1,1,3,3-тетраэтил-2,2-диаллилгуанидиний хлорид сополимеризуется с малеиновой кислотой с образованием пирролидиниевых структур в циклолинейной полимерной цепи.

Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Известно, что полиамфолиты на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1–4].

Данная работа посвящена исследованию реакционной способности 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (**АГХ**) в реакциях радикальной сополимеризации с малеиновой кислотой (**МК**) и изучению некоторых свойств полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид получали по методике [5]; чистоту АГХ контролировали элементным анализом и спектрами ЯМР ^{13}C. По данным элементного анализа для АГХ найдено, %: C 62.42, H 10.67, N 14.58 и Cl 12.32. Значения хим. сдвигов (δ_C, м.д.) и мультиплетность спектра ЯМР ^{13}C АГХ приведены ниже.



АГХ

где C^1 – 54.56 (т), C^2 – 133.76 (д), C^3 – 123.41 (т), C^4 – 165.71 (с), C^5 – 45.83 (т), C^6 – 14.48 (к).

Малеиновую кислоту квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из ацетона и сушили в вакууме. Температура плавления составляла 134°C. Спектр ЯМР ^{13}C малеиновой кислоты содержал синглетные сигналы при 130.24 м.д. (атомы углерода двойной связи) и 166.86 м.д. (COOH).

Инициатор ДАК квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме.

Растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [6] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с МК проводили в массе и в растворе в органических растворителях в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. По достижении нуж-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00220) и Программы Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов" (№ 09-П-3-1016).

E-mail:mngorb@newmail.ru (Горбунова Марина Николаевна).

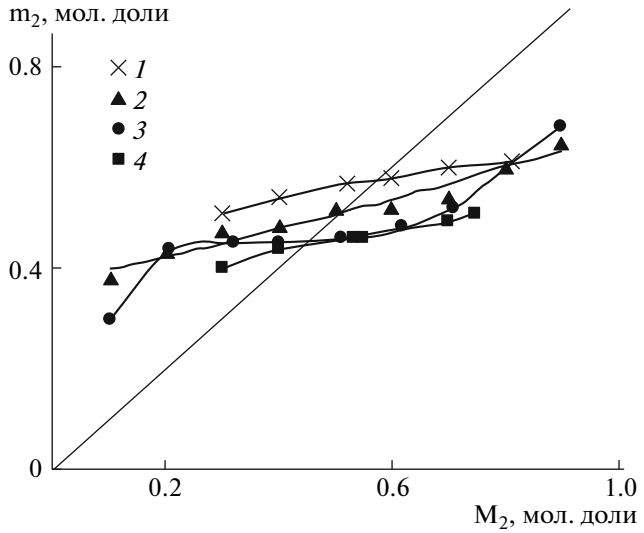


Рис. 1. Зависимость состава сополимера АГХ с МК (M_2) от состава исходной мономерной смеси [M_1 + + M_2] = 6 моль/л: *1* – метанол, *2* – хлороформ, *3* – этанол, *4* – в массе. T = 80°C, ДАК = 3 мас. %.

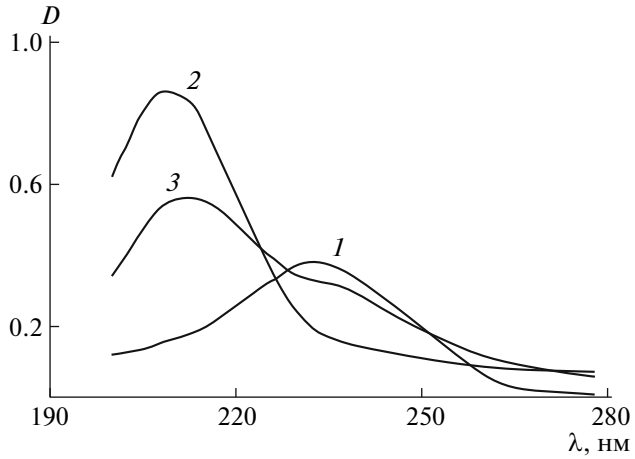


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов в метаноле АГХ (*1*), МК (*2*) и их смеси (*3*). Концентрация каждого мономера равна 0.3×10^{-4} моль/л.

ной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в воду. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в органическом растворителе в ацетон и сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса [7], Файнемана–Росса [8] и Келена–Тюдеша [9].

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Varian Mercury" (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителя использовали ДМСО-d_6.

УФ-измерения осуществляли на спектрометре "Specord M-40" при 20°C. Об образовании комплексов судили путем сравнения оптической плотности растворов индивидуальных мономеров и их смесей.

Параметры острой токсичности образцов сополимеров определяли на беспородных белых мышах обоего пола массой 18–22 г по экспресс-методу В.Б. Прозоровского [10].

Исследование противомикробной активности проводили методом двукратных серийных разведений [11] на музейных тест-культурах Escherichia coli, шт. 25922 и Staphylococcus aureus, шт. 906. В опытах использовали 18-часовую агаровую культуру (2.5×10^5 микробных тел/1 мл среды). Для исследования брали растворы соединений в воде. Максимальная концентрация из испытанных 10×10^2 мкг/мл. Пробирки инкубировали при 37°C с последующим высевом через 24 ч в пробирки со скошенным мясо-пептонным агаром. Учет результатов проводили по наличию и характеру роста культур в питательной среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сополимеризации АГХ с МК в области малых конверсий в присутствии инициатора ДАК показало, что образующиеся сополимеры имеют высокую тенденцию мономерных звеньев к чередованию. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси приведена на рис. 1. Из диаграммы состава сополимеров видно, что в результате сополимеризации АГХ с МК в массе и в органических растворителях образуются сополимеры практически постоянного состава. Это позволило предположить, что сополимеризация протекает через образование комплексов. Участие электронных донорно-акцепторных комплексов сомономеров в реакциях чередующейся сополимеризации обсуждали при сополимеризации АГХ с малеимидами [12]. Таким образом, был сделан вывод, что структура электронного комплекса малеимидов с сомономером определяется π-электронным взаимодействием связи C=C малеимида со связью C=C сомономера, при этом малеимид выступает акцептором электронов, что согласуется с многочисленными литературными данными по сополимеризации производных малеиновой кислоты [13–15].

Для подтверждения специфического взаимодействия между сомономерами проведено УФ-спектральное исследование индивидуальных сомономеров и их смеси в этаноле. В этаноле при 200–280 нм наблюдается характерная картина спектров поглощения (рис. 2); в этом случае по-

лоса поглощения АГХ находится в области 232 нм, МК – в области 208 нм, при этом в смеси наблюдается смещение полос поглощения к 240 и 212 нм соответственно. На рис. 2 видно, что наблюдается отклонение от аддитивности оптической плотности смеси по сравнению с поглощением индивидуальных сомономеров в характерных для сомономеров областях УФ-поглощения. Кроме того, изменяется характер УФ-поглощения смеси по сравнению с индивидуальными сомономерами. Эти факторы подтверждают специфическое взаимодействие между сомономерами и образование электронного комплекса МК–АГХ.

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ ($\mathbf{M_1}$) с МК ($\mathbf{M_2}$) приведены в таблице. Можно заметить, что при сополимеризации в массе наблюдается низкая активность АГХ, при проведении реакции в спиртах значения констант сополимеризации сближаются, что способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью. Понижение активности МК при проведении реакции в среде протонного растворителя (метанола, этанола) может быть следствием образования водородных связей между МК и растворителем. Из таблицы видно, что при сополимеризации АГХ с МК независимо от среды произведение констант сополимеризации r_1r_2 практически равно нулю, т.е. в результате сополимеризации образуются сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию.

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору равен 0.5; это указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и на отсутствие деградационной передачи цепи на мономер, присущей аллильным мономерам [16, 17]. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) при проведении реакции в этаноле в интервале концентрации мономеров от 4 до 10 моль/л равен четырем (рис. 3). Подобное необычно высокое значение порядка реакции по мономеру наблюдалось ранее в работах по сополимеризации с МК другой диаллиламмониевой соли – N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида [18].

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ (M_1) с МК (M_2) (ДАК, $T = 80$°C)

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Хлороформ	0.22 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.0044
Метанол	0.17 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.0136
Этанол	0.10 ± 0.002	0.05 ± 0.02	0.0050
В массе	0.03 ± 0.005	0.16 ± 0.01	0.0048

Анализ кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с МК в этаноле в области малых конверсий показал, что с увеличением концентрации МК в исходной мономерной смеси скорость реакции понижается независимо от среды (рис. 4).

Температурную зависимость скорости реакции АГХ с МК в растворе этанола исследовали в интервале 60–80°C. Низкое значение общей энергии активации процесса (60.5 ± 2.0 кДж/моль), определенное графическим методом из аррениусовской зависимости, является подтверждением наличия донорно-акцепторного взаимодействия между мономерами [19].

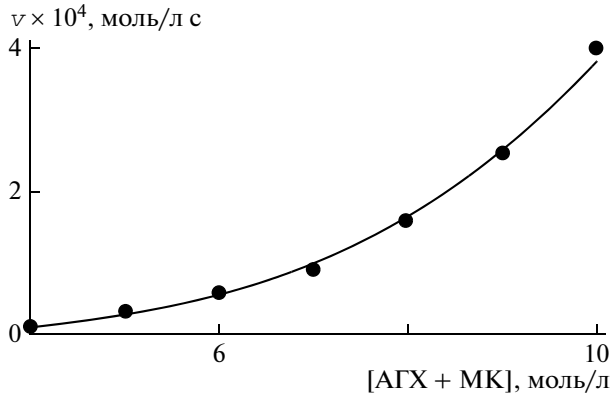


Рис. 3. Зависимость начальной скорости v сополимеризации АГХ с МК в этаноле от общей концентрации мономеров. $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$, [ДАК] = 3 мас. %, T = = 80°C.

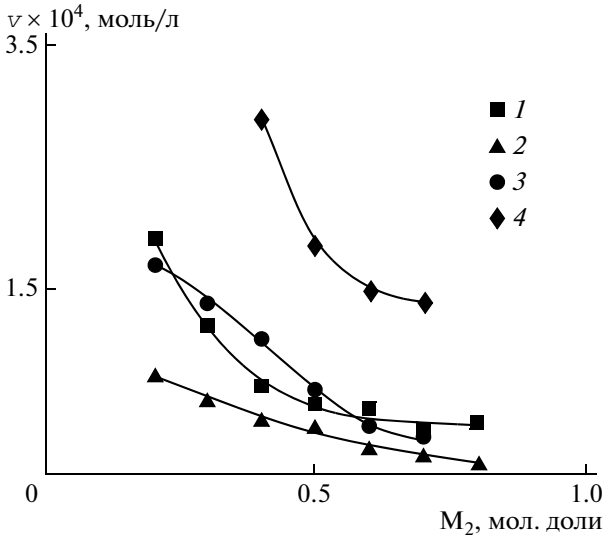
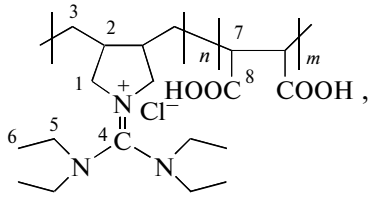


Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации АГХ с МК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1 + M_2] = 6$ моль/л: *1* – этанол, *2* – метанол, *3* – хлороформ, *4* – в массе. $T = 80$°C, ДАК = 3 мас. %.

Ниже приведены параметры спектров ЯМР ^{13}C полученных сополимеров.



где C^1 – 52.82 (т), C^2 – 30.78 (д), C^3 – 43.38 (т), C^4 – 166.61 (с), C^5 – 41.78 (т), C^6 – 12.91 (к), C^7 – 47.71 (т), C^8 – 174.27 (с).

В структуре сополимеров отсутствуют блоки гомополимера АГХ, так как в спектре ЯМР ^{13}C не содержатся сильнопольные триплетные сигналы двух *цис*-, *транс*-метиленовых групп C^3 при 27.77 м.д., характерные для гомополимера АГХ [5]. В результате внутримолекулярной циклизации сополимеризация АГХ с малеиновой кислотой протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиниевых циклов в полимерной цепи, что согласуется с данными по сополимеризации АГХ с диоксидом серы, N-винилпирролидоном, винилацетатом и малеимидами [5, 12, 20, 21].

Сополимер АГХ с МК растворим в воде, этаноле, ДМСО и не растворяется в ацетоне, хлороформе, эфире, ТГФ и толуоле.

Токсикологические испытания, проведенные на мышах, показали, что сополимеры АГХ с МК относятся к соединениям четвертого класса опасности ($ЛД_{50}$ при введении в желудок $\geqslant$1000 мг/кг).

Исследованиями биоцидной активности установлено, что указанные сополимеры обладают выраженной антимикробной активностью по отношению к грамположительной микрофлоре (подавляют рост золотистого стафилококка в интервале 31.2–62.5 мкг/мл) и являются перспективными для использования в медицине и биотехнологии. Полученные результаты сопоставимы с данными по бактерицидной активности других полимеров, содержащих гуанидиновую группу [22].

Таким образом, можно сделать вывод, что АГХ вступает в реакцию радикальной сополимеризации с малеиновой кислотой, образуя сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию в полимерной цепи. Полученные результаты свидетельствуют о сложном механизме реакции сополимеризации, на протекание которой оказывают влияние катионная природа АГХ и донорно-акцепторные взаимодействия разнополярных сомономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э.* Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986.
2. *Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трущин Б.Н., Пархамович Е.С.* А.с. 910664 СССР // Б.И. 1982. № 9. С. 91.
3. *Мицухиро Ф., Масааки М., Хидэтоси Ц.* Пат. 51-27479 Япония // РЖХим. 1973. № 11. Т. 445П.
4. *Valery F.S., Jula R.I., Hoover M.F.* Pat 3639208 USA // РЖХим. 1972. № 22. С744П.
5. *Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 7. С. 1293.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
7. *Mayo F.R., Lewis F.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 9. P. 1594.
8. *Finemann M., Ross S.D.* // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 269.
9. *Kelen T., Tüdös F.* // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
10. *Прозоровский В.Б., Прозоровская М.П., Демченко В.М.* // Фармакология. и токсикология. 1978. № 4. С. 497.
11. Методы экспериментальной химиотерапии / Под ред. Г.Н. Першина. М.: Медицина, 1971.
12. *Горбунова М.Н.*// Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 8. С. 1515.
13. *Shan G., Huang Zh., Weng Zh., Pan Z.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 5. P. 1279.
14. *Jiang J., Jia X., Pang Y., Huang J.* // J. Macromol. Sci. A. 1998. V. 35. № 5. P. 781.
15. *Olson K.G., Butler G.B.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 707.
16. *Bartlett P.D., Altschul R.* // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 5. P. 812.
17. *Zubov V.P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A.* // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 1. P. 111.
18. *Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
19. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
20. *Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Толстиков А.Г.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 7. С. 1219.
21. *Горбунова М.Н., Ощепкова Т.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 10. С. 1830.
22. *Gabriel G.J., Madkour A.E., Dabkowski J.M., Nelson C.F., Nüsslein K., Tew G.N.* // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 11. P. 2980.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 597–601

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.315

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ[1]

© 2011 г. В. З. Мингалеев*, П. А. Тайбулатов*, В. П. Захаров, Ю. Б. Монаков**

**Учреждение Российской академии наук*

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

450054 Уфа, пр. Октября, 71

*** Башкирский государственный университет*

450074 Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Поступила в редакцию 05.04.2010 г.
Принята в печать 22.11.2010 г.

Изучены закономерности изменения микрогетерогенности сополимеров бутадиена и изопрена, полученных в присутствии титановой каталитической системы при изменении гидродинамического режима в момент формирования реакционной смеси сополимеризации. При непосредственном вводе катализатора в раствор мономеров получаются сополимеры со статистическим распределением звеньев независимо от состава исходной смеси мономера. В этом случае рост цепи подчиняется статистике Бернулли. Гидродинамические факторы в зависимости от состава начальной смеси мономеров способствуют отклонениям от статистического роста цепи сополимера в разной степени.

ВВЕДЕНИЕ

Микрогетерогеность сополимера, т.е. распределение мономерных звеньев в цепи, с одной стороны, влияет на физико-химические свойства синтезируемых продуктов, а с другой стороны, способствует пониманию составляющей механизма сополимеризации. Особенности микроструктуры сополимера зависят от реакционной способности исходных мономеров, природы активных центров, фазового состояния катализатора и т.д. [1].

Коллоидно-дисперсные катализаторы циглеровского типа содержат активные центры различного строения и, как следствие, отличающиеся по реакционной способности [2]. Это обусловливает потенциальную возможность влияния на характер распределения звеньев в цепи сополимера при изменении типового набора центров роста макромолекул. В то же время ввиду гетерогенности каталитической системы существует возможность воздействия на кинетическую активность различных типов центров сополимеризации вследствие турбулентности потоков [3].

В настоящей работе изучены закономерности чередования звеньев бутадиена и изопрена при сополимеризации на микрогетерогенной каталитической системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора и проведение сополимеризации осуществляли в атмосфере аргона, в условиях, исключающих наличие следов влаги и примесей. Титановый каталитический комплекс готовили путем смешения растворов тетрахлорида титана и триизобутилалюминия в отдельном реакционном сосуде с последующей экспозицией катализатора при 0°C в течение 30 мин.

При одинаковых условиях проведения полимеризации (растворитель толуол, температура сополимеризации 25°C, концентрация катализатора $c_{Ti} = 10^{-2}$ моль/л, Al : Ti = 1.4, суммарная концентрация мономеров $c_м$ = 1.5 моль/л) варьировали способ смешения катализатора и раствора мономеров.

Метод 1. Отдельно приготовленный титановый каталитический комплекс непосредственно

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и педагогические кадры инновационной России” госконтракт № 02.740.11.0648 и Программы № 7 РАН “Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов”.

E-mail: mingaleevvz@rambler.ru (Мингалеев Вадим Закирович).

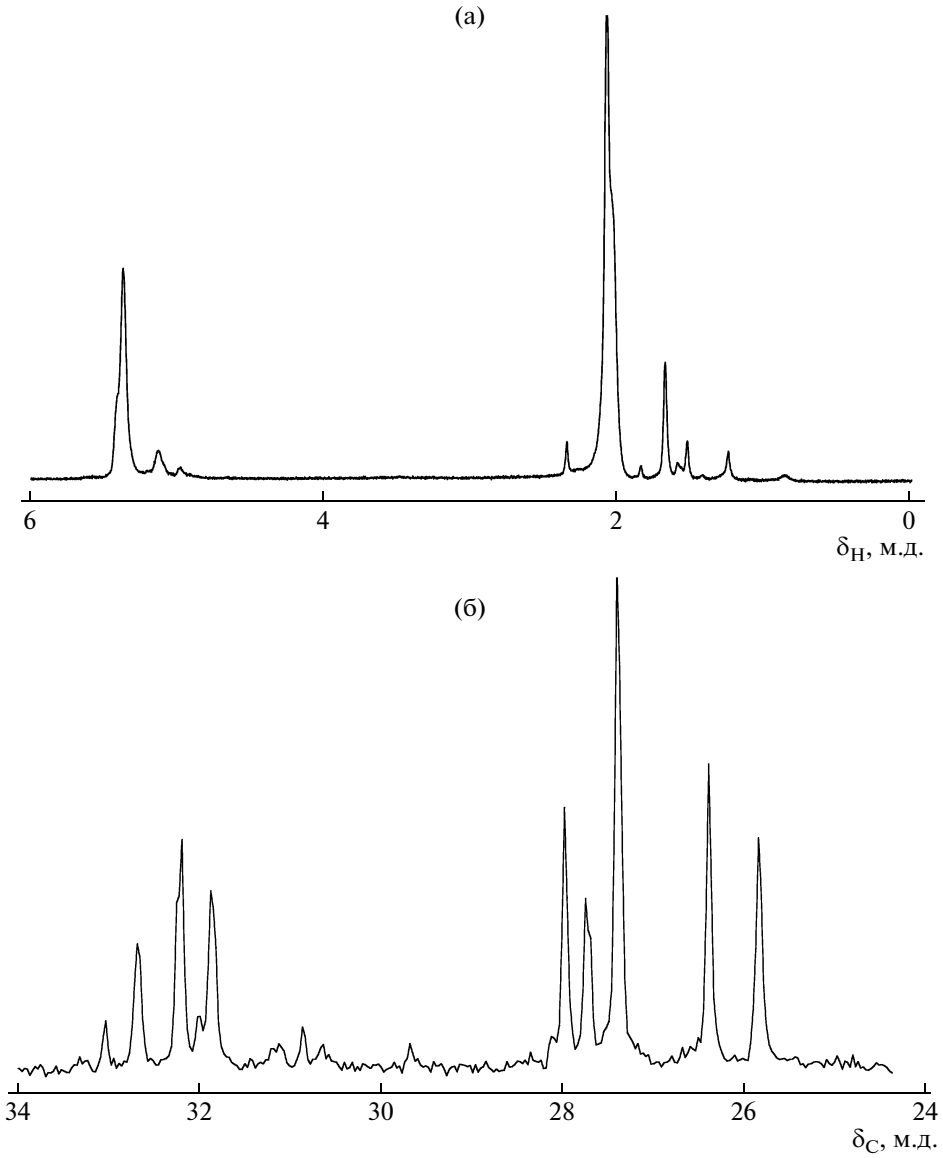


Рис. 1. Типичный протонный (а) и углеродный (б) спектры ЯМР сополимеров бутадиена с изопреном, полученные при мольном соотношении бутадиена и изопрена в исходной смеси мономеров 80 : 20 (а), 50 : 50 (б).

вводили в раствор мономеров, далее сополимеризация происходила при постоянном перемешивании.

Метод 2. Гидродинамическое воздействие заключалось в кратковременном (2–3 с) турбулентном смешении титанового каталитического комплекса с раствором мономеров в трубчатом турбулентном реакторе диффузор-конфузорной конструкции при скорости движения потока 0.8–1.0 м/с. После этого сополимеризацию проводили в условиях, аналогичных методу 1.

Выход сополимера определяли гравиметрически, а его состав – спектроскопией ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C. Спектры ЯМР сополимера бутадиена с изопреном регистрировали на приборе "Bruker AM-300", с рабочей частотой 75.47 МГц (растворитель дейтерохлороформ, внутренний стандарт тетраметилсилан). Время задержки между импульсами 6 мс, число накоплений 10^5, температура регистрации спектра 40°C.

На рис. 1 приведены типичные спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C сополимера бутадиена с изопреном для области, в которой находятся сигналы, используемые для расчетов согласно методикам данной работы.

Состав сополимера, исходя из спектров ЯМР ^{1}H, рассчитывали по формуле [4]

$$Q_{\text{И}} = \frac{S_{1.6}}{S_{2.0} \times 0.75}, \quad (1)$$

где $Q_И$ – содержание изопреновых звеньев в сополимере (в мольных долях); $S_{1.6}$ – площадь пика, отвечающего сигналам метильных протонов изопреновых звеньев; $S_{2.0}$ – площадь пика, соответствующего сигналам протонов групп CH_2 звеньев бутадиена и изопрена, а также групп CH звеньев изопрена (рис. 1а).

Углеродный ЯМР-спектр в отличие от протонного дает более полную информацию о структуре цепей сополимера. В соответствии с работами [5, 6] в алифатической области спектра (рис. 1б) соотнесены сигналы атомов углерода, которые отвечают диадным и триадным последовательностям (таблица). Нормированная площадь сигнала определенной диады (триады) адекватна ее доле. Анализ спектров ЯМР ^{13}C по положению резонирующих атомов углерода в диадных и триадных сочетаниях звеньев бутадиена и изопрена [6] показал, что доля диады ББ определяется площадью сигнала S_5, содержание диады ИИ характеризуется суммой площадей сигналов S_1 и S_6. Для вычисления содержания гетеродиад бутадиена и изопрена целесообразно воспользоваться равенством [7], которое в общем случае имеет вид

$$P(U_k) = P(U_kM_1) + P(U_kM_2) = \\ = P(M_1U_k) + P(M_2U_k) \quad (2)$$

Здесь M_1 и M_2 – мономерные звенья двух типов, U_k – последовательность, содержащая k звеньев.

Из выражения (2) и таблицы следует, что общее содержание гетеродиад бутадиена и изопрена определяется суммой сигналов S_2, S_3, S_4 и S_7. В результате можно получить следующие соотношения:

$$P_{ББ} = S_5$$
$$P_{ИИ} = S_1 + S_6 \quad (3)$$
$$P_{(ИИ+БИ)} = S_2 + S_3 + S_4 + S_7,$$

где $P_{ББ}$, $P_{ИИ}$, $P_{(ИБ+БИ)}$ – доля гомодиад бутадиена, изопрена и их гетеродиад соответственно.

Если в уравнении (2) принять, что $k = 1$, то, используя сигналы S_1–S_7, можно вычислить состав сополимера:

$$\frac{Q_Б}{Q_И} = \frac{S_4 + S_5 + S_7}{S_1 + S_2 + S_3 + S_6} \quad (4)$$

В отличие от частного характера формулы (4), справедливой только для сополимеров бутадиена с изопреном, состав сополимеров можно рассчитать по более общим формулам, приведенным в работе [8]:

$$Q_Б = P_{ББ} + \frac{P_{БИ}}{2}, \quad Q_И = P_{ИИ} + \frac{P_{БИ}}{2} \quad (5)$$

Таким образом, сравнивая состав сополимеров, рассчитанный по формулам (2)–(5), можно судить о корректности идентификации соответствующих сигналов в алифатической области углеродного спектра сополимера бутадиена с изопреном.

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C стыковых звеньев в диадах и триадах сополимера бутадиена (Б) с изопреном (И)

Тип диады/триады	Сигнал	Хим. сдвиг, м.д.
ИИИ	S_1	32.30
ИИБ	S_1	32.35
БИБ	S_2	31.98
БИИ	S_2	31.94
ИБ	S_3	28.07
ИББ	S_4	28.84
ИБИ	S_4	27.79
ББББ	S_5	27.49
ИББ	S_5	27.49
ИИБ	S_5	27.45
ИИ	S_6	26.48
ИБ	S_7	25.94

Средняя длина блоков бутадиена $L_Б$ и изопрена $L_И$ вычисляется, исходя из соотношений [8]

$$L_Б = \frac{2Q_Б}{P_{БИ}}, \quad L_И = \frac{2Q_И}{P_{БИ}} \quad (6)$$

Важнейшей количественной характеристикой неоднородности сополимера служит коэффициент микрогетерогенности $K_м$, который в нашем случае определяется выражением

$$K_м = \frac{P_{БИ}}{P_{БИ} + 2P_{ББ}} + \frac{P_{БИ}}{P_{БИ} + 2P_{ИИ}} = \frac{1}{L_Б} + \frac{1}{L_И} \quad (7)$$

Для строго чередующегося сополимера величина $K_м = 2$, в то время как для наиболее разупорядоченного (статистического) $K_м = 1$, для гомополимера $K_м = 0$. Следовательно, чем меньше единицы коэффициент микрогетерогенности, тем больше вероятность обнаружить в сополимере блоки из того или иного мономера.

Строение сополимера определяли по площади сигналов в спектрах ЯМР. Поэтому важным моментом является оценка погрешности интегрирования ε сигналов в спектрах ЯМР (протонных и углеродных). Величину ε оценивали по соотношению [9]

$$\varepsilon = A\sqrt{\frac{W}{H}}, \quad (8)$$

где A – отношение сигнал/шум, W – ширина линии сигнала на полувысоте (Гц), H – приборное разрешение (Гц). Согласно расчету по формуле (8), при используемых условиях регистрации протонных и углеродных спектров сополимеров бутадиена и изопрена погрешность вычисления площади сигнала составляет не более 3–5%.

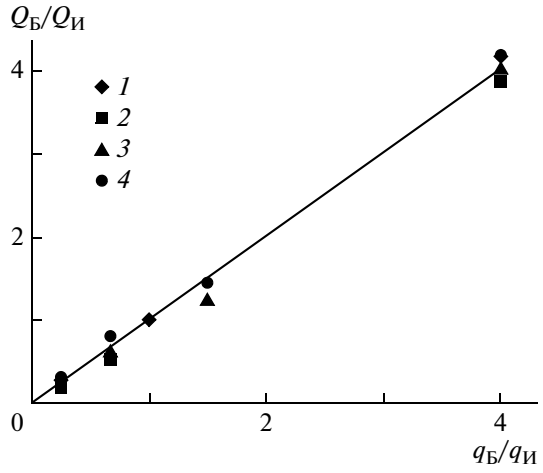


Рис. 2. Зависимость отношения содержания бутадиеновых и изопреновых звеньев в сополимере $Q_Б/Q_И$ от их содержания в исходной смеси $q_Б/q_И$. *1*, *2* – метод 1, *3*, *4* – метод 2. Конверсия ≤10 (*1*, *2*) и 45–50% (*3*, *4*).

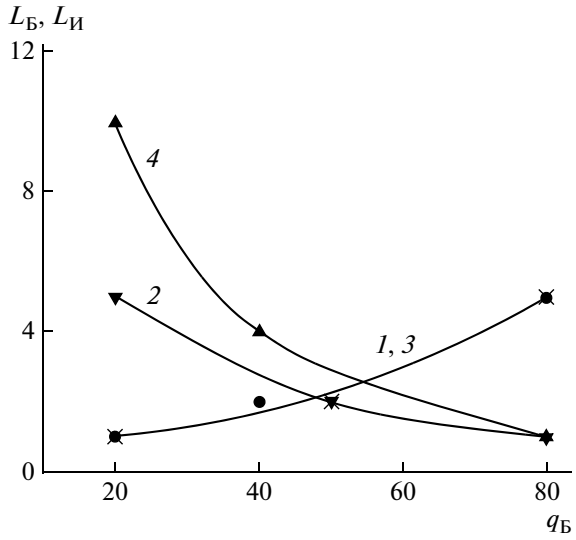


Рис. 3. Зависимость среднечисленной длины микроблоков бутадиена (*1*, *3*) и изопрена (*2*, *4*) от содержания бутадиена в исходной смеси. *1*, *2* – метод 1, *3*, *4* – метод 2. Конверсия 45–50%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров ЯМР ^{1}H показал, что в пределах конверсии, не превышающей 10%, состав сополимера бутадиена с изопреном идентичен составу исходной смеси мономеров (рис. 2). Гидродинамическое воздействие (метод 2) не изменяет этой закономерности, что свидетельствует об отсутствии влияния гидродинамических условий в зоне реакции на относительную активность мономеров при сополимеризации.

Расчет состава сополимера, полученного при конверсии 45–50%, по формулам (4) и (5) дает близкие значения, так что увеличение выхода сополимера не влияет на относительную активность мономеров (рис. 2). При этом предварительное гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках также не оказывает влияния на содержание звеньев бутадиена и изопрена в сополимере.

При стандартном способе ведения полимеризации (метод 1) среднечисленная длина микроблоков бутадиена увеличивается с повышением его доли в исходной смеси мономеров (рис. 3), а среднечисленная длина микроблоков изопрена снижается. Очевидно, что это связано с повышением вероятности образования последовательности ББ и снижением вероятности образования последовательности ИИ с ростом концентрации бутадиена в начальной смеси.

Проведение сополимеризации по методу 2 способствует увеличению среднечисленной длины микроблоков изопрена при низком содержании бутадиена в исходной смеси; при повышении доли этого мономера среднечисленная длина микроблоков изопрена постепенно приближается к характерным для метода 1 значениям. Длина микроблоков бутадиена практически не изменяется при варьировании гидродинамического режима в зоне реакции (рис. 3). По всей видимости, это может быть связано с перераспределением по активности центров полимеризации, которые обладают различной избирательностью к координации бутадиена и изопрена.

Сополимер бутадиена с изопреном, полученный в присутствии каталитической системы $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, характеризуется статистическим распределением звеньев, на что указывают значения коэффициента микрогетерогенности, который при синтезе сополимера по методу 1 близок к единице (рис. 4). При этом в данном случае величина $K_м$ не зависит от состава исходной

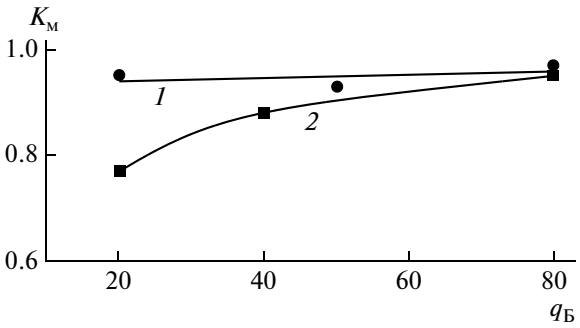


Рис. 4. Зависимость коэффициента микрогетерогенности сополимера бутадиена с изопреном от содержания бутадиена в исходной смеси. *1*, *2* – методы 1 и 2 соответственно. Конверсия 45–50%.

смеси мономеров. В то же время гидродинамическое воздействие в начальный момент сополимеризации при малом содержании бутадиена в исходной смеси мономеров приводит к снижению коэффициента микрогетерогенности сополимера (рис. 4), что свидетельствует об увеличении среднечисленной длины микроблоков (в нашем случае изопрена) (рис. 3). Из рис. 4 также следует, что при проведении сополимеризации по методу 2 с ростом доли бутадиена в начальной смеси коэффициент микрогетерогенности стремится к единице.

Соответствие состава сополимера исходному составу смеси мономеров на всем протяжении сополимеризации означает, что концевое звено не влияет на вероятность присоединения другого мономера, или о том, что сополимеризация протекает в рамках статистики Бернулли [6]. Для проверки этого соответствия необходимо сравнить долю гомо- и гетеродиад, вычисленных, исходя из площади сигналов углеродного спектра, с долями гомо- и гетеродиад, рассчитанных по соотношениям бернуллиевской статистики роста:

$$p_{ББ} = q_{ББ}^2, \quad p_{ИИ} = q_{ИИ}^2, \quad p_{ИБ} = 2q_Б q_И \qquad (9)$$

На рис. 5 видно, что рост цепи сополимера бутадиена и изопрена при стандартном способе формирования реакционной смеси (метод 1) подчиняется статистике Бернулли, на что указывает достаточно хорошее совпадение долей различных диад, определенных из углеродного спектра сополимера, с долями, рассчитанными по формулам (9). Доля гетеродиад максимальна при эквимолярном содержании бутадиена и изопрена в исходной смеси мономеров, что соответствует росту цепи сополимера по закону случая. Это наряду с постоянством состава сополимера в методе 1 (рис. 2) свидетельствует о независимости вероятности присоединения того или иного мономера к активному центру с определенным концевым звеном.

При гидродинамическом воздействии рост цепи сополимера отклоняется от статистики Бернулли (рис. 5). Видно, что при проведении сополимеризации по методу 2 при содержании бутадиена в исходной смеси мономеров 20% образуется сополимер с повышенным содержанием гомодиад изопрена и снижается доля гетеродиад. Возможно, что гидродинамическое воздействие, изменяя дисперсность полицентрового микрогетерогенного катализатора [3], приводит к перераспределению центров сополимеризации

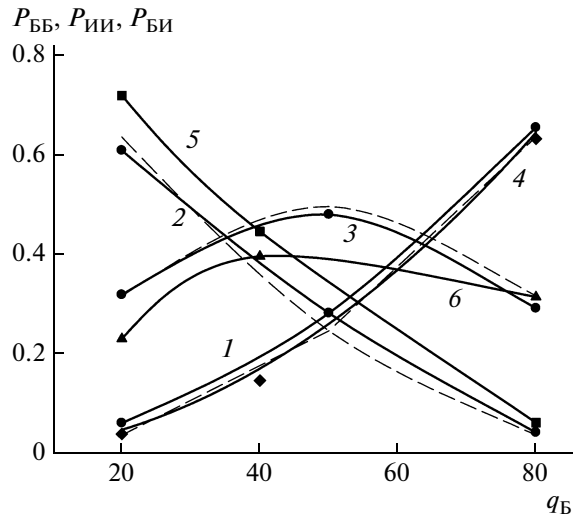


Рис. 5. Зависимость содержания гомодиад бутадиена (*1*, *4*), изопрена (*2*, *5*) и гетеродиад (*3*, *6*) от содержания бутадиена в исходной смеси. *1–3* – метод 1, *4–6* – метод 2. Сплошные и штриховые линии – расчет по уравнениям (3) и (9) соответственно.

по вероятности формирования бутадиеновых и изопреновых последовательностей определенной длины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мягченков В.А., Френкель С.Я.* Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
2. *Monakov Yu.B., Sigaeva N.N. Urazbaev V.N.* Active Sites of Polymerization. Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005.
3. *Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я.* Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008.
4. *Chen H.Yu.* // Anal. Chem. 1962. V. 34. № 9. P. 1134.
5. Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешении / Под ред. С.В. Соколова. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1983.
6. *Эскина М.В., Ловчиков В.А., Хачатуров А.С., Чурляева Л.А., Шибаева А.Н., Скуратов К.Д., Лобач М.И., Кормер В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 887.
7. *Хохлов А.Р., Кучанов С.И.* Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
8. *Васнев В.А., Кучанов С.И.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
9. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 602–607

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+14):547.391.1

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 2011 г. О. Н. Третинников, В. В. Пилипенко, С. П. Фирсов

Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси

220072 Минск, просп. Независимости, 68

Поступила в редакцию 06.07.2010 г.
Принята в печать 17.11.2010 г.

Исследована фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности пленок ПЭ под действием наносекундных импульсов лазерного излучения. Прививку проводили из жидкой фазы, состоящей из акриловой кислоты с растворенным в ней фотоинициатором (бензофенон). Использовали импульсное лазерное излучение с длиной волны 355 нм, длительностью импульса 11 нс и частотой следования 10 Гц. Образование поверхностно-привитого полимера анализировали методами ИК-спектроскопии МНПВО и краевого угла смачивания. Установлено, что продолжительность облучения лазером, достаточная для эффективной модификации поверхности ПЭ привитой полиакриловой кислотой, составляет 0.5–1.0 с при плотности энергии лазерного импульса 200–500 мДж/см^2. При изменении плотности энергии за пределы этого диапазона эффективность реакции быстро понижается. Результаты по лазерной прививке сопоставлены с результатами прививки при экспонировании УФ-излучением с длиной волны 365 нм от лампы.

Метод фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности полимерных материалов основан на способности некоторых молекул (фотоинициаторов) при УФ-облучении отщеплять от полимера атомы водорода, создавая тем самым макрорадикалы, с которых в присутствии молекул мономера развивается рост привитых полимерных цепей. Основы метода были заложены в 1957–1959 гг. G. Oster [1, 2] и получили свое дальнейшее развитие в работах [3–8]. В настоящее время фотоиндуцированную прививочную полимеризацию на поверхности широко используют для модификации таких свойств полимерных материалов, как адгезия, трение, износостойкость, смачивание, окрашиваемость, проницаемость для жидкостей и газов, биоактивность и биосовместимость [9–13]. Новая, быстро развивающаяся область применений данного метода – химическое микроструктурирование поверхности для создания микрожидкостных и сенсорных устройств [14–16]. В этом случае путем УФ-экспонирования через фотомаску получают прививку, локализованную на микроразмерных участках поверхности. Все представленные в литературе работы по фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности выполнены с применением УФ-излучения лампы. Между тем известно, что применение лазеров для фотополимеризации в объеме позволяет существенно ускорять процессы полимеризации [17], создавать структуры 3-D субмикронных размеров [18, 19]. Поэтому нельзя исключить, что прививочная фотополимеризация на поверхности при экспонировании лазерным излучением может иметь важные особенности и преимущества по отношению к экспонированию излучением лампы. Цель настоящей работы заключалась в исследовании фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности ПЭ под действием импульсного лазерного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Промышленную пленку ПЭ высокого давления (ГОСТ 10354-82) толщиной 100 мкм очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Акриловая кислота и бензофенон (“Sigma-Aldrich”, Германия) имели чистоту не менее 99%; их использовали без дополнительной очистки. Каплю акриловой кислоты с растворенным в ней фотоинициатором (бензофенон) наносили на пленку ПЭ и накрывали второй пленкой так, чтобы капля равномерно растеклась по всей поверхности пленок. Полученный “сэндвич” помещали между кварцевыми окнами и экспонировали УФ-излучением лазером или лампой. После этого пленки разъединяли, отмывали от остаточного мономера и гомополимера, который мог образоваться в процессе прививочной полимериза-

E-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by (Третинников Олег Николаевич).

ции, дистиллированной водой при 60°C в течение 8 ч при интенсивном перемешивании с трехкратной заменой воды и сушили не менее 24 ч при комнатной температуре. При рассматриваемых в работе временах полимеризации (0.5–2.0 и 60–300 с для облучения лазером и лампой соответственно) реакционная среда после полимеризации сохраняла свою жидкую консистенцию, поэтому пленки не слипались и легко отделялись друг от друга. По мере увеличения времени полимеризации за пределы указанных максимальных значений реакционная среда постепенно превращалась в гель в результате развития процессов гомополимеризации. Хотя пленки при этом можно было разделить погружением в горячую воду, удаление с их поверхности гомополимера становилось проблематичным. В экспериментах с лазером использовали излучение с длиной волны 355 нм третьей гармоники импульсного Nd:YAG-лазера LQ929 ("SOLAR Laser Systems", Беларусь). Единичный лазерный импульс имел энергию 320 мДж и длительность 11 нс. Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Плотность энергии лазерного излучения варьировали путем изменения площади засветки образца с помощью собирающей линзы. В экспериментах с лампой использовали две спаренные ртутные лампы ДРТ-400 общей мощностью 800 Вт. Излучение на линии 365 нм выделяли с помощью полосового фильтра УФС-6, имеющего пропускание 53% на длине волны 365 нм. Концентрация фотоинициатора во всех случаях составляла 5%. Прививочную полимеризацию проводили при комнатной температуре.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре "Nexus 670" ("Thermo Nicolet", США) при спектральном разрешении 2 $см^{-1}$ и усреднении 256 сканирований в интервале 600–4000 $см^{-1}$. Для измерения ИК-спектров МНПВО использовали горизонтальную приставку МНПВО "Smart ARK" ("Thermo Spectra-Tech", США) и серийный элемент МНПВО из кристалла ZnSe с углом отражения 45° к данной приставке. Статические углы смачивания для воды на поверхности исследуемых полимерных пленок измеряли проекционным методом. Каплю дистиллированной воды наносили на поверхность полимера шприцем и спустя 20–30 с измеряли краевой угол, среднее значение которого определяли по результатам обмера 7–10 капель на разных участках образца. Стандартное отклонение от среднего значения во всех случаях не превышало ±3 градуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности полимерных материалов схематически представлен ниже. Облучение в полосе УФ-поглощения фотоинициатора вызывает переход фотоинициатора в возбужденное синглетное состояние с последующей интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние. Фотоинициатор, находящийся в триплетном состоянии, при взаимодействии с субстратным полимером отрывает от него атом водорода, в результате чего на поверхности субстратного полимера образуется макрорадикал, с которого в присутствии молекул мономера развивается рост привитой цепи по механизму радикальной полимеризации. В данной работе субстратным и прививаемым полимером являются соответственно ПЭ и ПАК, а в качестве фотоинициатора используется бензофенон. Структура исходных компонентов и конечных продуктов реакции прививки также показана на схеме

1. Активация фотоинициатора

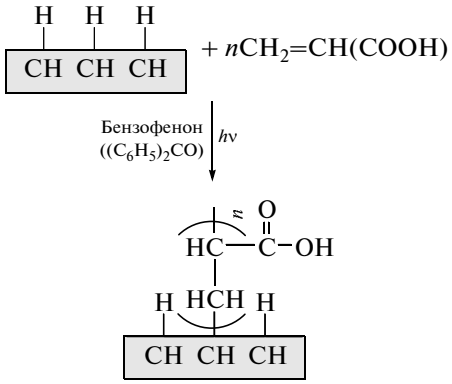
$$^1B + h\nu \longrightarrow {}^1B^* \longrightarrow {}^3B^*$$

2. Отрыв водорода от субстратного полимера

$$PH + {}^3B^* \longrightarrow P\cdot + \cdot BH$$

3. Прививочная полимеризация

$$P\cdot + nM \longrightarrow PM_n^{\cdot}$$



Прививка на поверхности ПЭ из жидкой фазы акриловая кислота–бензофенон под действием УФ-излучения ртутной лампы была подробно изучена нами ранее [20]. Установлено, что процесс прививки наиболее эффективен при концентрации фотоинициатора 5 мас. % и температуре 25°C. При этом образцы экспонировались всем спектром излучения УФ-лампы. В настоящей работе с помощью фильтра выделяли линию испускания при 365 нм, чтобы проводить экспонирование лампой на длине волны, близкой к длине волны используемого лазерного излучения (355 нм). Прививочную полимеризацию исследовали на образцах в виде "сэндвича" из двух пленок ПЭ с тонким слоем реакционной смеси между ними. Соответственно при экспонировании УФ-излучением первая пленка была обращена

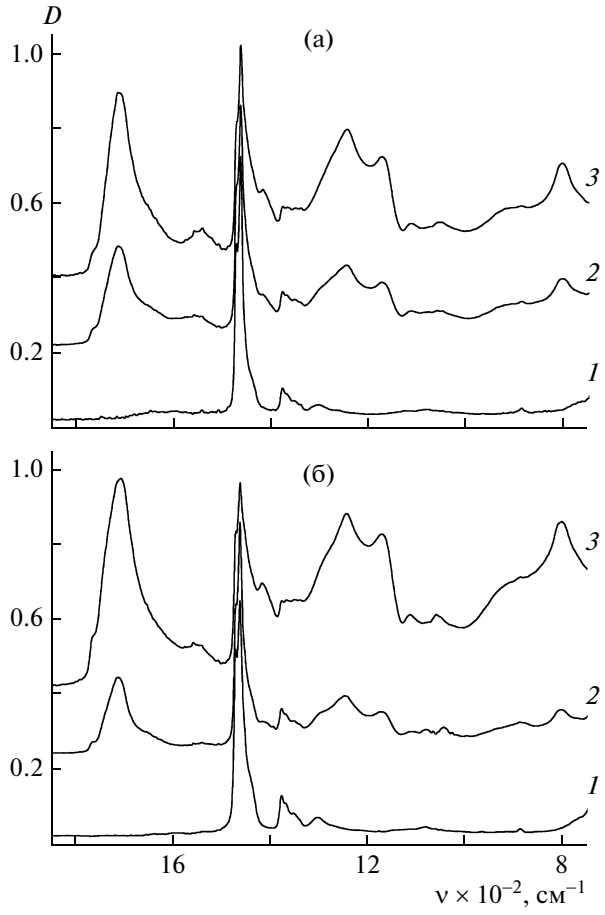


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО исходных пленок ПЭ (*1*) и пленок ПЭ, модифицированных фотоиндуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты (*2, 3*) при обучении лазером (а) в течение 0.5 (*2*) и 2 с (*3*) и облучении лампой (б) в течение 60 (*2*) и 180 с (*3*). Здесь и на рис. 2 плотность энергии лазерного импульса при лазерном облучении составляла 410 мДж/см^2.

непосредственно к УФ-источнику (верхняя), а вторая пленка экранировалась первой пленкой и слоем реакционной смеси (нижняя). Установлено, что из-за эффекта экранирования выход привитого полимера для нижней пленки на 10–15% ниже, а угол смачивания на 5–10% выше, чем для верхней пленки. При этом зависимости данных характеристик от условий полимеризации для обеих пленок совпадают. Поскольку анализ нижних и верхних пленок дал качественно идентичные результаты, то мы ограничимся рассмотрением результатов для верхних пленок.

На рис. 1а показаны ИК-спектры МНПВО в спектральном диапазоне 750–1850 см$^{-1}$ исходной пленки ПЭ и пленок ПЭ, модифицированных лазерно-индуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты. Продолжительность лазерного облучения 0.5 и 2 с (т.е. на реакционную среду воздействовали 5 и 20 лазерными импульсами с длительностью 11 нс и частотой следования 10 Гц) и плотность энергии импульса 410 мДж/см^2. Спектр исходной пленки содержит характерную для ПЭ дуплетную полосу поглощения с максимумами при 1464 и 1475 см$^{-1}$, обусловленную деформационными колебаниями метиленовых групп [21]. Модификация пленки прививочной полимеризацией приводит к появлению в спектре полос поглощения при 1712, 1248, 1174, 910 и 806 см$^{-1}$. По своему положению, форме и соотношению интенсивностей эти полосы идентичны полосам поглощения полиакриловой кислоты (**ПАК**) [22], что свидетельствует об образовании поверхностно-привитого полимера. Перечисленные выше полосы поглощения в ИК-спектрах ПАК обусловлены валентными колебаниями групп C=O (1712 см$^{-1}$), C–O (1248 см$^{-1}$), C–C (1174 см$^{-1}$) и деформационными колебаниями групп O–H и C–H (910 и 806 см$^{-1}$) [22]. При увеличении продолжительности лазерного экспонирования от 0.5 до 2 с интенсивность полос ПАК по отношению к интенсивности полос ПЭ возрастает в результате роста количества привитого полимера. На рис. 1б представлены аналогичные спектральные данные для прививки под действием излучения УФ-лампы. Видно, что прививочная полимеризация имеет место и в этом случае. Однако время экспонирования, необходимое для образования привитого полимера, почти в 100 раз больше, чем в случае применения импульсного лазерного излучения. Отметим, что облучение пленок лазерным или ламповым УФ-излучением в отсутствие реакционной смеси в пределах использованных в работе времен экспонирования не вызывало изменений в их спектрах МНПВО.

На рис. 2 показаны зависимости количества привитого полимера G и краевого угла смачивания для воды θ на поверхности пленок ПЭ от времени экспонирования УФ-излучением лазера и лампы. Плотность энергии импульса при облучении лазером составляла 410 мДж/см^2. Количество привитого полимера определяли в относительных единицах из ИК-спектров МНПВО по формуле $G = A_{1712}/(A_{1712} + A_{1464})$, где A_{1712} и A_{1464} – интенсивность полосы ПАК при 1712 см$^{-1}$ и полосы ПЭ при 1464 см$^{-1}$ соответственно. На рис. 2а видно, что при лазерной полимеризации основное количество привитого полимера образуется в течение первой секунды УФ-облучения. При этом угол смачивания понижается с 93° до 46°, что обусловлено образованием на гидрофобной поверхности ПЭ привитых цепей гидрофильной ПАК. Увеличение длительности лазерного экспонирования от 1 до 2 с приводит к росту количества прививки лишь на 15% и относительно неболь-

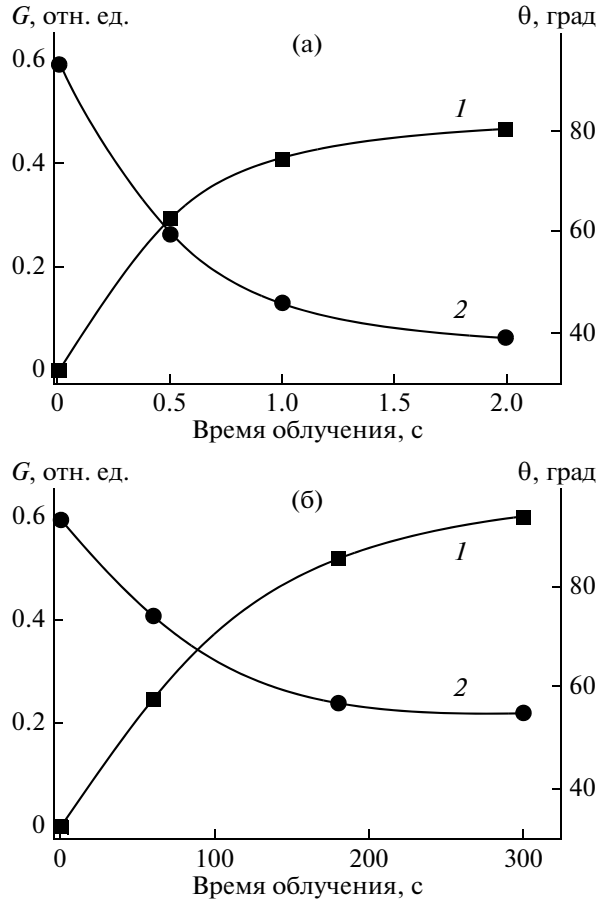


Рис. 2. Зависимость количества привитого полимера G (*1*) и краевого угла смачивания для воды θ на поверхности пленок ПЭ, модифицированных фотоиндуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты (*2*), от времени экспонирования УФ-излучением лазера (а) и лампы (б).

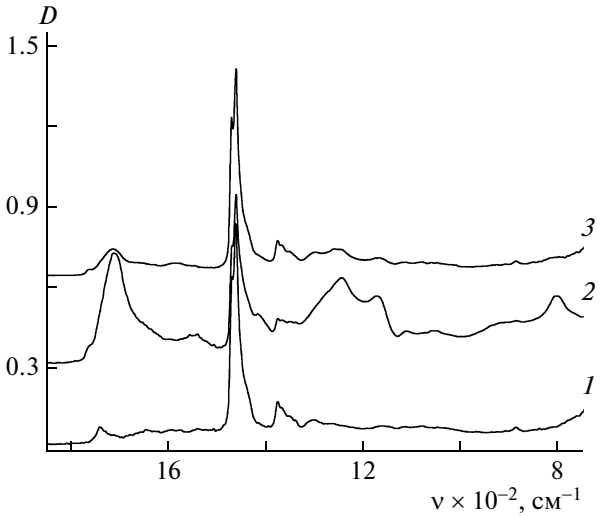


Рис. 3. ИК-спектры МНПВО пленок ПЭ, модифицированных фотоиндуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты при облучении лазером с плотностью энергии лазерного импульса 50 (*1*), 410 (*2*) и 1630 мДж/см^2 (*3*) в течение 1 с.

шому уменьшению угла смачивания (с 46° до 39°). Аналогичные данные для прививки при облучении лампой представлены на рис. 2б. Видно, что образование привитого полимера протекает в этом случае в 100 раз медленнее, чем при облучении лазером. Интересно, что максимальный выход привитого полимера, достигаемый за счет увеличения времени УФ-экспонирования, при облучении лампой существенно больше, чем при облучении лазером ($G \approx 0.60$ и 0.46 соответственно). При этом улучшение смачивания поверхности водой (понижение θ) для прививки лампой существенно меньше, чем для прививки лазером (θ = 55° и 39° соответственно). При облучении лазером поверхность при меньшем количестве привитого полимера смачивается лучше, чем при облучении лампой. Это означает, что при лазерном воздействии привитой полимер образуется в бóльшей степени непосредственно на поверхности и покрывает ее равномерно, а при облучении лампой, наоборот, прививка в большей степени затрагивает приповерхностные области и имеет неоднородный характер. Можно предположить, что при длительности контакта пленки ПЭ с реакционной смесью при ламповой прививке ~10^2 с происходит сильное диффузионное проникновение мономера и инициатора вглубь пленки, смещая тем самым локализацию процесса прививки от поверхности в объем. Время контакта образца с реакционной смесью при лазерной прививке на два-три порядка меньше (~0.1–1.0 с), вследствие чего заметной диффузии реагентов в полимер не наблюдается.

Кроме того, благодаря высокой энергии лазерного импульса в реакционной среде в течение наносекунд создается большая концентрация возбужденных молекул фотоинициатора. Это приводит к высокой поверхностной плотности образующихся центров роста полимерных цепей и соответственно к более равномерному покрытию поверхности привитым полимером.

Для выяснения влияния интенсивности лазерного излучения на эффективность фотополимеризации нами была исследована зависимость количества привитого полимера от плотности энергии лазерного импульса (E) в диапазоне $E \approx 10$–10^3 мДж/см^2 при длительности облучения 1 с (т.е. при экспонировании образца 10 импульсами с длительностью 11 нс и частотой следования 10 Гц). Количество привитого полимера, как и ранее, определяли из ИК-спектров МНПВО. На рис. 3 показаны ИК-спектры МНПВО пленок ПЭ, модифицированных прививочной полиме-

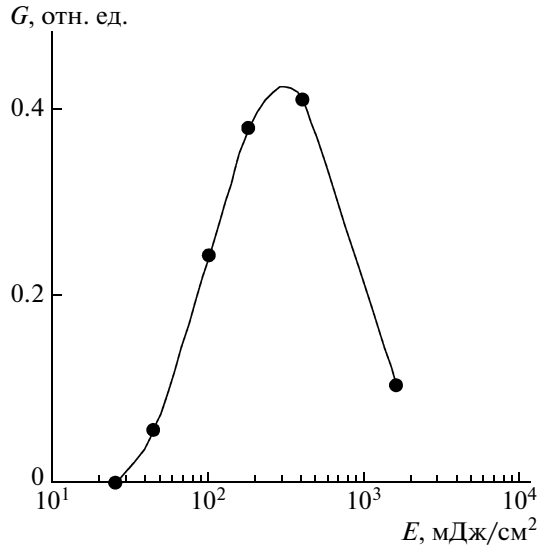


Рис. 4. Зависимость количества привитого полимера *G*, образующегося при длительности облучения лазером 1 с, от плотности энергии лазерного импульса *E*.

ризацией ПАК при облучении лазером с плотностью энергии лазерного импульса 50, 410 и 1630 мДж/см^2 в течение 1 с. Из сравнения интенсивностей полос поглощения привитого полимера следует, что в ряду трех различающихся по порядку величины значений E существенная прививка имеет место только в случае промежуточного значения (410 мДж/см^2), а в случае крайних значений (50 и 1630 мДж/см^2) она настолько мала, что едва обнаруживает себя в спектрах МНПВО.

Количественная зависимость G от E показана на рис. 4. Видно, что при $E < 30$ мДж/см^2 привитой полимер не образуется. При увеличении E за пределы данного порогового значения выход привитого полимера сначала быстро возрастает (достигая максимума при $E \approx 300–400$ мДж/см^2), а затем быстро уменьшается, стремясь к нулю в области $E \approx 1000–2000$ мДж/см^2. Прививочная полимеризация инициируется за счет отрыва атомов водорода от макромолекул субстратного полимера под действием фотовозбужденных в триплетное состояние молекул бензофенона. Поэтому рост эффективности реакции при увеличении плотности энергии лазерного импульса в диапазоне 30–300 мДж/см^2 обусловлен повышением концентрации возбужденных молекул фотоинициатора вследствие роста интенсивности излучения. Резкое понижение эффективности реакции при увеличении E в интервале 400–2000 мДж/см^2 следует объяснить быстрым нарастанием процессов распада триплетных состояний фотоинициатора в результате триплет-триплетной аннигиляции и/или двухфотонной ионизации [23].

Таким образом, по отношению к излучению лампой, применение импульсного лазерного излучения позволяет на два порядка уменьшить продолжительность фотоиндуцированной прививочной полимеризации, снизить распространение процесса прививки от поверхности вглубь субстратного полимера и получить более равномерное покрытие поверхности привитым полимером. Сильная нелинейная зависимость выхода привитого полимера от плотности энергии лазерного излучения открывает возможности для преодоления дифракционного предела при решении задач получения прививки на участках поверхности субмикронных размеров. В последующем представляет интерес изучить лазерную прививку при частотах следования импульсов лазерного излучения, существенно превышающих частоту 10 Гц, использованную в настоящей работе. Не исключено, что это позволит получить эффективную модификацию поверхности привитым полимером за время лазерного экспонирования ≤ 0.1 с.

Авторы выражают благодарность С.А. Загорской за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oster G., Shibata O.* // J. Polym. Sci. 1957. V. 26. № 113. P. 233.
2. *Oster G., Oster G.K., Moroson H.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 34. № 127. P. 671.
3. *Качан А.А., Шрубович В.А.* Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наукова думка, 1973.
4. *Tazuke S., Kimura H.* // Makromol. Chem. 1978. V. 179. № 11. P. 2603.
5. *Ogiwara Y., Kanda M., Takumi M., Kubota H.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. № 9. P. 457.
6. *Allmer K., Hult A., Rånby B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 2099.
7. *Rånby B.* // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 38. № 8. P. 1229.
8. *Rånby B., Yang W.T., Tretinnikov O.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. № 1–4. V. 151. P. 301.
9. *Borcherding H., Hicke H.G., Jorcke D., Ulbricht M.* // Desalination. 2002. V. 149. P. 297.
10. *Kholdi O.E., Lecamp L., Lebaudy P., Bunel C., Alexandre S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. № 5. P. 2803.
11. *Moro T., Kawaguchi H., Ishihara K., Kyomoto M., Karita T., Ito H., Nakamura K., Takatori Y.* // Biomaterials. 2009. V. 13. № 16. P. 2995.
12. *Lee W., Lee T.G., Koh W.G.* // J. Ind. Eng. Chem. 2007. V. 13. № 7. P. 1195.

13. *Zhao Y.H., Zhu X.Y., Wee K.H., Bai R.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 7. P. 2422.
14. *Peterson D.S., Rohr T., Svec F., J. Fréchet J.M.* // Anal. Chem. 2003. V. 75. № 20. P. 5328.
15. *Wang Y., Lai H.H., Bachman M., Sims C.E., Li G.P., Allbritton N.L.* // Anal. Chem. 2005. V. 77. № 23. P. 7539.
16. *Lee W., Choi D., Lee Y., Kim D.N., Park J., Koh W.G.* // Sensors Actuators B. 2008. V. 129. № 2. P. 841.
17. *Decker C., Moussa K.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 4455.
18. *Kawata S., Sun H.B., Tanaka T., Takada K.* // Nature. 2001. V. 412. P. 697.
19. *Maruo S., Ikuta K.* // Sensors Actuators. A. 2002. V. 100. № 1. P. 70.
20. *Третинников О.Н.* // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2010. № 4. С. 66.
21. *Krimm S., Liang C., Sutherland G.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 549.
22. *Patel M.M., Smart J.D., Nevell T.G., Ewen R.J., Eaton P.J., Tsibouklis J.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. № 5. P. 1184.
23. *Elisei F., Favaro G., Gorner H.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1991. V. 59. № 2. P. 243.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 608–612

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(14+64):542.952

SESAMIN AS A CO-INITIATOR FOR UV PHOTOPOLYMERIZATION[1]

© 2011 г. Kemin Wang, Shan Jiang, and Qiang Yu

School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou, 213164, China

e-mail: yuqiang@jpu.edu.cn

Received April 23, 2010

Revised Manuscript Received July 10, 2010

Abstract—Sesamin, a nature compound from sesame seed, which contains two cyclic acetal structures, was used as a co-initiator for UV polymerization initiator system, and 1,6-Hexanedioldiacrylate was used as the photopolymerization monomer. Photopolymerization kinetics was recorded by real-time infrared spectroscopy. For BP/Sesamin initiator system, the double bond conversion increased with the increase of Sesamin concentration and light intensity. Combination of p-chlorobenzophenone and Sesamin had the highest initiating reactivity. The polymerization rate and final double bond conversion of acrylate monomer were higher than that of methacrylate monomer.

INTRODUCTION

UV-curing of acrylate based formulations is a well established technique and has been subject of countless investigations and publications [1, 2]. Photopolymerization technique has been used in a lot of fields such as coatings, inks, adhesives, photolithography, and biomedical materials because of the advantages such as low energy consumption, environmental friendly and high efficiency [3–6].

It is well known that the photoinitiator is the key component of every UV-curable formulation. Briefly, free radical photoinitiators fall into two categories, namely, type I and II [7, 8]. Type I photoinitiators undergo an α-cleavage process to form two radical species (e.g., benzoin derivatives). Bimolecular photoinitiators, Type II, are based on compounds, whose triplet excited state abstract a hydrogen atom from suitable donors (co-initiator) producing an initiating radical. Among type II photoinitiators, benzophenone is the most important one because the use of amine makes possible the formulation of cost-effective UV inks and coatings. However there are many shortcomings such as bad odor, migration and evaporation for the use of amine co-initiator. Besides, amine co-initiator in formulations was prone to lead to yellowing, toxic and mutagenic [9, 10]. So investigations of new efficient co-initiators for BP are important undertakings.

Sesamin is a double cyclic acetal structure contained compound (Fig. 1), which is one of the lignans found in high concentrations in sesame seed and unroasted sesame oil [12]. It shows that sesamin causes a significant decrease in the activity and gene expression of hepatic fatty acid synthase and pyruvatekinase, the lipogenic enzymes [13], thus it may be biocompatible for the application of biomaterials. Since the active hydrogen between two alcohoxy groups in the cyclic acetals is abstractable, sesamin can be used as hydrogen donor to form a radical [11]. As a result, sesamin was chosen to substitute amine as a co-initiator for BP to initiate the photopolymerization of 1,6-hexanedioldiacrylate monomer in this study. The synergistic effect of sesamin on BP was investigated by near FTIR technique.

EXPERIMENTAL

Materials

1,6-Hexanedioldiacrylate (HDDA), tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) (donated by Sartomer Chemical Co.), sesamin (Acros, New Jersey, USA), UV initiators (benzophenone derivatives) such as benzophenone (BP), p-chlorobenzophenone (CBP), and methyl-o-benzoylbenzoate (OMBB) were all donated by Runtech Chemical Co.

Instrumentation

FTIR spectra were recorded on a Nicolet 5700 instrument (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA). UV–Vis Absorption spectra were recorded in acetonitrile solution on a HitachiU-3010 UV–Vis spectrophotometer (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan). A cell path length of 1 cm

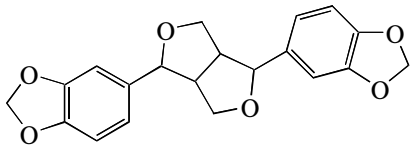


Fig. 1. Chemical structure of sesamin.

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

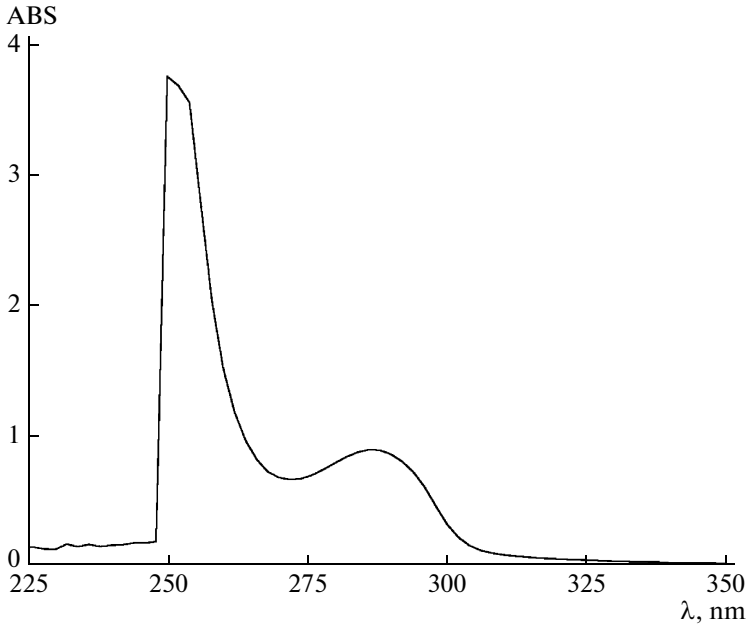


Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of SA (1×10^{-4} mol/l) in DMSO.

was employed. UV spot source (EFOS Lite, 50 W miniature arc lamp, with 5-mm crystal optical fiber, Canada) was employed. Light intensity was recorded by the UV light radiometer (Photoelectric Instrument Factory, Beijing Normal University, Beijing, China).

Real-Time Infrared Spectroscopy

Fourier transform infrared spectra (FTIR) were obtained on a Nicolet 5700 instrument. Series real-time IR (RTIR) was used to determine the conversion of double bonds. The mixture of monomer, BP and co-initiator sesamin was placed in a mold made from glass slides and spacers with 15 ± 1 mm in diameter and 1.2 ± 0.1 mm in thickness. The samples were placed in the compartment of a Fourier transform infrared spectrometer and were simultaneously exposed to a UV-light source and an IR analyzing light beam. The absorbance change of the =C–H peak area from 6094.90 to 6174.50 cm^{-1} was correlated to the extent of polymerization. The degree of conversion, DC, can be expressed by the following relation:

$$DC\% = (A_0 - A_t) \times 100/A_0,$$

where A_0 is the initial peak area before irradiation, and A_t is the peak area of the double bonds at t time.

RESULTS AND DISCUSSION

UV-Vis Absorption of Sesamin

UV-Vis absorption spectrum of sesamin in DMSO is shown in Fig. 2. It can be observed that sesamin possesses a maximum absorption peak at 250 nm, and another absorption peak at 315 nm which belongs to the absorption of benzodioxolane.

Kinetic Study of Photopolymerization Using Sesamin as a Co-Initiator

The kinetics of photopolymerization of various monomers using sesamin in different conditions was studied by real time infrared spectroscopy. The RTIR technology has been widely used to measure the double bond conversion of (meth)acrylate monomers under irradiation [14–16]. Upon irradiation, the extent of polymerization as a function of time was accurately reflected by measuring the decrease of the =C–H absorbance peak area. The rate of polymerization (R_p) could be calculated by the time derivative of the DC curve [17].

The photopolymerization of HDDA was performed with various BP/sesamin combinations. Figure 3 represents the kinetics of HDDA at the same BP concentration (2 wt %) and different sesamin concentrations. The obtained results indicated that in the absence of sesamin the limited conversion of the polymer (DC) was about 49% in 3 min. When the concentration of sesamin was 0.5 wt% the DC reached to 78% at the same period of time. Increasing the concentration of sesamin caused the increase of the conversion of mixture.

Similar to the BP-amine system, sesamin could be used instead of amine as a co-initiator. The concentration of sesamin had great influence on kinetics of HDDA. The higher the sesamin concentration, the more free radicals could be produced during irradiation resulting in the higher rate of polymerization.

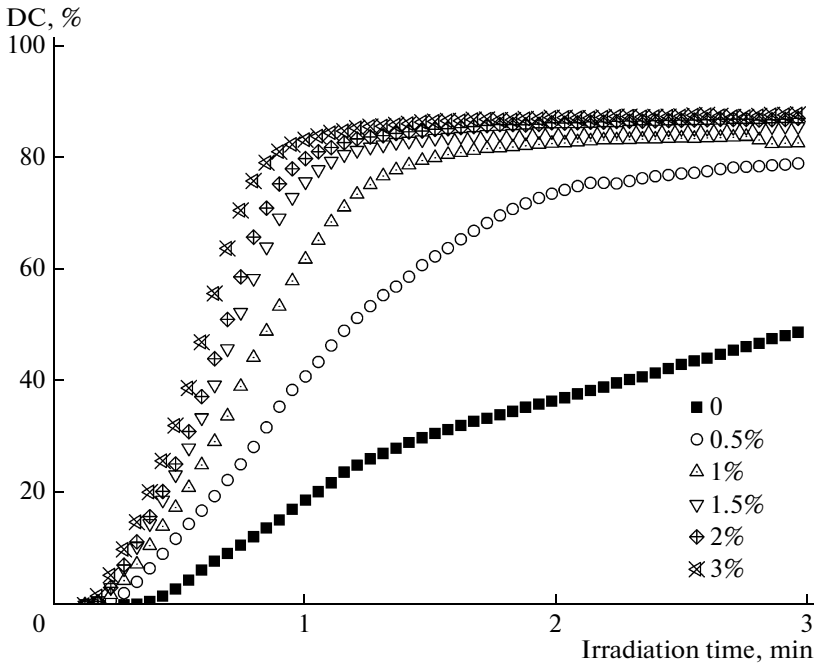


Fig. 3. The results of photopolymerization of HDDA with 2 wt % BP as initiator, using different concentration of sesamin as coinitiator. Light intensity = 30 mW/cm^2.

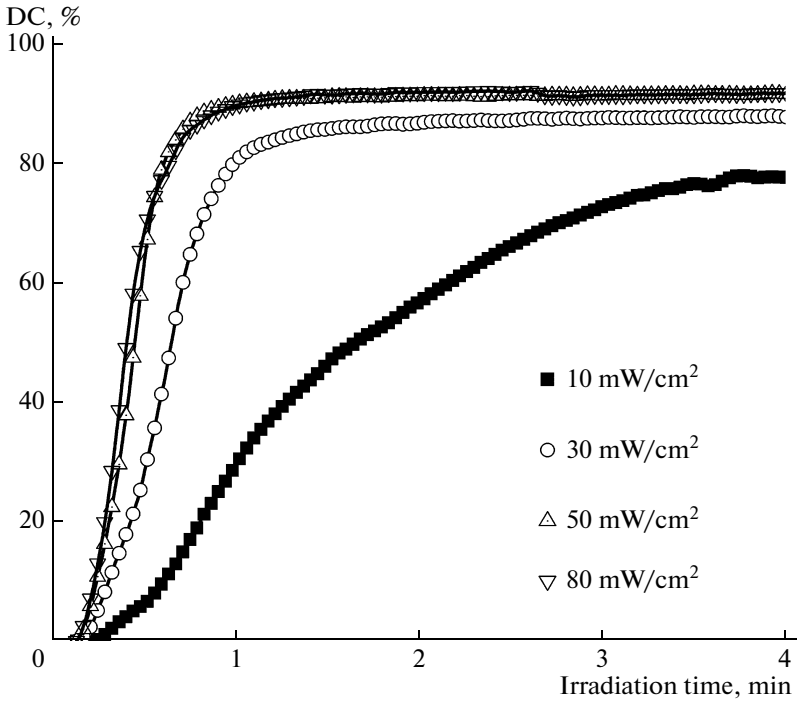


Fig. 4. The results of photopolymerization of HDDA with different light intensity. [BP] = [SA] = 2 wt %.

Figure 4 shows the conversion vs. time plots of HDDA initiated by 2 wt % BP in the presence of 2 wt % sesamin at different light intensity. When the light intensity increased from 10 to 80 mW/cm^2, the effect on the polymerization was similar to the influence of photoinitiator concentration. The polymerization rate and final conversion increased with the increase in light intensity. This was because the higher light intensity could yield more radicals, which led to the increase in polymerization rate and final conver-

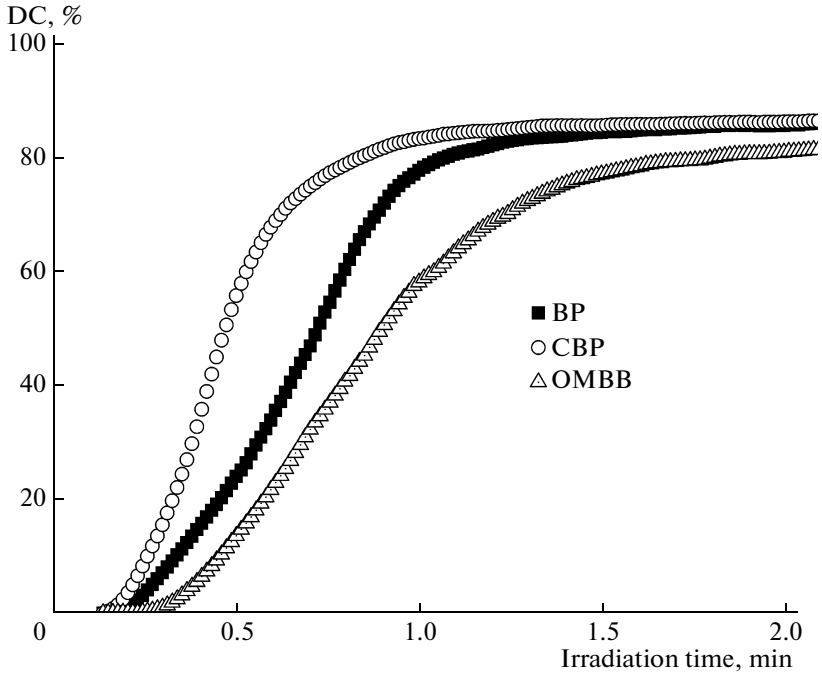


Fig. 5. The results of photopolymerization of HDDA with 2 wt% different BP as initiator. [sesamin] = 2 wt %.

sion. At the same time, the higher number of radicals yielded by the increase of light intensity could overcome oxygen inhibition more efficiently, resulting in the shortening of induction period.

Since the activity of most bimolecular photoinitiators for UV-curing relied on the well-known photoreduction of aromatic ketones, the chemical structures of BP derivatives played a great role in the kinetics of photopolymerization [18]. As shown in Fig. 5, among three BP derivatives, the limited conversion in the case of BP was slightly higher than in the case of OMBB, but was almost the same as for CBP. CBP provided the highest polymerization rate among the three BP derivatives systems. This is mainly because the different substation's BP derivatives can form different excited state under the light irradiation, resulting in different pairs of demonstrated ability to extract hydrogen. Cl-substituent is electron-withdrawing group while –COOMe is electron-donating group. As electron-donating groups with a fixed –COOMe, electron can be transferred to the carbonyl, making the excited state have a charge-transfer model. This will greatly reduce the electroaffinity of the carbonyl oxygen atom, as a result the ability of hydrogen abstraction is reduced and the initiator efficiency is decreased.

The efficiency of sesamin as co-initiator for the photopolymerization of various acrylates and methacrylates was also investigated by FTIR. Figure 6 shows the conversion versus time plots of different monomers. The results indicated that BP/sesamin was efficient photoinitiator for TPGDA, which showed the highest polymerization rate. The functionality of acrylates had a strong influence on the polymerization rate. Compared to the triacrylate TMPTA, HDDA is a diacrylate with lower initial concentration of acrylate groups, which leads to slower initial polymerization rate. As the functionality increased, the viscosity of the polymer increased, with the resulting gel effect and the higher cross-link density, which set a limit to the extent of conversion [19]. So poly(HDDA) has lower viscosity than poly(TMPTA), resulting in the higher final conversion. Besides, the polymerization rate and double bond conversion of TMPTA was significantly higher than that of TMPTMA, indicated that the rate of polymerization for acrylates was significantly higher than that of methacrylates with the same degree of functionality, because acrylates were more reactive than methacrylates.

CONCLUSIONS

It is clear that sesamin is an efficient co-initiator for BP to initiate the photopolymerization of HDDA. When BP was used alone as initiator, the final conversion was only 49% in 3 min, while adding 3 wt% of sesamin, the final double bond conversion reached to 87%. With increase in light intensity, the final double bond conversion increased. CBP showed the most effective initiate efficiency among the three BP derivatives systems. For BP/sesamin initiator system, the polymerization rate of TPGDA was the highest, and the polymerization rate and final double bond conversion of methacrylate monomer were lower than that of acrylate monomer.

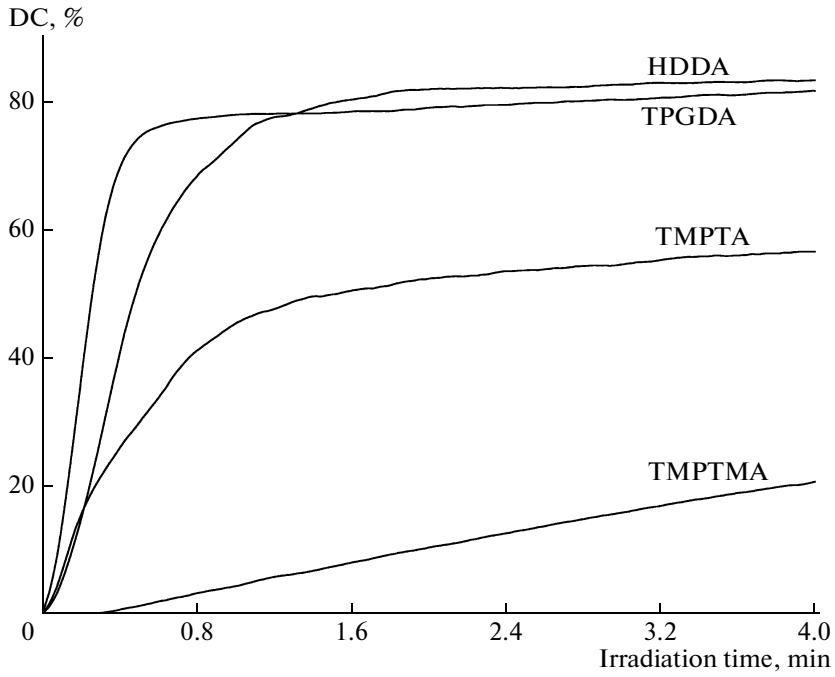


Fig. 6. Plots of double bond conversion of different monomers vs. irradiation time.

ACKNOWLEGDMENTS

The authors would like to thank the National Natural Science Foundation of China (20774010) for its financial support. This study was supported by Open Fund from State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology and The Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University.

REFERENCES

1. C. Decker, in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*; Ed. by J.P. Fouassier, J.F. Rabek (Elsevier Applied Science, London, 1993); Vol. 3, P. 33.
2. J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring Fundamentals and Applications* (Hanser Publishers, New York, 1995).
3. Y. Onuki, M. Hoshi, H. Okabe, M. Fujikawa,M. Morishita, and K. Takayanma, J. Control. Release **108**, 331 (2005).
4. S.H. Zhang, B. Li, L.M. Tang, X.G. Wang, D.S. Liu, and Q.X. Zhou, Polymer **42**, 7575 (2001).
5. H.Y. He, L. Li, and L.J. Lee, Polymer **47**, 1612 (2006).
6. J.P. Fouassier, X. Allonas, and D. Burget, Prog. Organ Coat. **47**, 16 (2003).
7. E.A. Lissi and M.V. Encinas, in *Photochemistry and Photophysics*, Ed. by J.F. Rabek, vol. 4, CRC, Boca Raton, FL, 1991, P. 221.
8. H.F. Gruber, Prog. Polym. Sci. **17**, 953 (1992).
9. N. Arsu, R.S. Davidson, and R. Holman, J. Photochem. Photobioiol. A **87**, 169 (1995).
10. W.N. Albrecht and R. L. Stephenson, Scand. J. Work Environ. Health **14**, 209 (1988).
11. C. Walling, *Free Radicals in Solution* (Wiley, New York, 1957).
12. J.Y. Gu, A. Tsujita, Y. Wakizono, K. Yamada, and M. Sugano, Nutr. Res. **17**, 339 (1997).
13. M. Kusiro, T. Massoka, S. Hageshita, Y. Takahashi, T. Ide, and M. Sugano, J. Nutr. Biochem. **13**, 289 (2002).
14. K.A. Bercthold and C.N Bowman, *Termination in Photopolymerization of Methacrylic Monomers Using FTIR and EPR Spectroscopy. RadTech Europe '99 Conference Proceedings, 1999*; P. 767.
15. L.G. Lovell, K.A. Berchtold, J.E. Elliott, H.Lu, and C.N. Bowman, Polym. Adv. Technol. **12**, 335 (2001).
16. K.A. Berchtold, J.W. Stansbury, and C.N. Bowman, J. Dent. Res. (Special Issue) **79**, 147 (2000).
17. C. Decker and K. Moussa, Macromolecules **22**, 4455 (1989).
18. K. Dietliker, *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints* (SITA Technology, London, 1991), vol. 3.
19. R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe, and A. Berejka, *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints* (SITA Technology, London, 1997).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 613–619

СИНТЕЗ

УДК 541(64+14):547.39

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL ALIPHATIC AMINE-CONTAINING DIMETHACRYLATE CROSS-LINKERS AND THEIR USE IN UV-CURABLE RESIN SYSTEMS[1]

© 2011 г. Guohe Hu [a, b], Demei Yu [a, b], Honglu Liang[b], and Chao Min[b]

[a] State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

[b] School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

e-mail: dmyu@mail.xjtu.edu.cn

Received July 4, 2010
Revised Manuscript Received November 2, 2010

Abstract—Two novel aliphatic amine-containing dimethacrylate monomers were synthesized from the ring-opening reaction of hexamethylene diamine and ethylenediamine with glycidyl methacrylate. The UV-curable and heat-curable formulations were prepared with amine-containing dimethacrylate and active diluents. The curing process was controlled by Fourier transform infrared analysis. The mechanical, physical, and thermal characterizations of the UV-cured films and the UV-heat-cured films were investigated. Thermogravimetric analysis of the cured films revealed that the thermo-oxidative stability of the UV-heat-cured films was higher than that of the UV-cured samples. An increase in the cross-linker content caused an increase both in tensile strength and in the elongation values of the UV-heat-cured films. It was also found that the water absorption capacities and gel content of the UV-heat-cured dimethacrylated films depended on the amount of the active diluents.

INTRODUCTION

Utilization of UV-photoinitiated radical polymerization is continuously increasing because this technology has a lot of advantages, such as rapid cure, low energy consumption, high efficiency, and less environmental pollution [1–4]. It is widely used for coatings, printing inks, adhesives, and varnishes [5, 6]. UV-initiated photopolymerization systems generally consist of at least two major components: functional monomers, which are generally used to control the cross-linking density and viscosity, and a photoinitiator [7]. Most of the studies on UV-curable applications are focusing on free radical systems. These systems are based on acrylate monomers and their oligomers because they have high photopolymerization activities, which result to the production of cross-linked polymers with excellent mechanical and physical properties [8–14]. Monomers of this type, including dimethacrylates and trimethycrylates, are often referred to as base monomers and widely used in such UV photopolymerizations due to the monomer structure, which minimizes polymerization shrinkage by virtue of their relatively large molecular volume and also enhances the modulus of the cured networks [15]. The impact of multifunctional monomers in determining the final structures and physical properties of polymer networks has made them the subject of many investigations. Therefore, extensive studies have shown that the photopolymerization of multifunctional monomers can result in unique reaction behaviors, such as unequal functional group reactivity and autoacceleration [16, 17].

However, the above-mentioned multifunctional monomer systems are inevitably affected by intermolecular forces, including hydrogen bonding. Jansen et al. [18, 19] investigated the rate of polymerization of different acrylates in terms of their hydrogen bonding capability in the systems, they found that the monomers which are capable of forming hydrogen bonds exhibit higher polymerization rates than their non-hydrogen-bonding analogs, which possessed ester and carbonate groups. They proposed that the high reactivities were due to preorganization via hydrogen bonding to bring the double bonds close to each other and enhance the rates of polymerization. Avci and Mathias [20] synthesized two hydroxyl-containing dimethacrylate monomers and investigated their polymerization behavior in the pendent moiety. They also found that the introduction of hydroxyl groups had an important effect on the bulk reactivities of these monomers. The formation of hydrogen bonding from the amine groups is feasible. However, amine-containing dimethacrylate monomers had not been discussed well in their systems [21, 22]. Recently, Bergiers et al. [23] synthesized amino (meth)acrylates obtained from the Michael addition reaction of acrylates and amine and used it for making flexible varnishes, coatings, adhesives and inks. In this work, we synthesized two

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

Table 1. Viscosity of the cross-linkers

Temperature, °C	Viscosity, mPa s	
	EDA-GMA	HDA-GMA
25	33500	32000
30	12000	13000
40	8200	8400
50	3600	3800
60	1700	1500
70	1600	1320
80	1970	1900
90	2300	2240

Table 2. TGA results of the cured film

Cross-linker	Recipe*	5% loss temperature, °C	Decomposition temperature, °C
HDA-GMA	20/20/58/2**	235	330
	20/15/63/2	298	344
	20/20/58/2	298	345
	20/25/53/2	302	348
	20/30/48/2	305	349
EDA-GMA	20/20/58/2**	235	332
	20/15/63/2	302	340
	20/20/58/2	300	345
	20/25/53/2	305	349
	20/30/48/2	308	350

* The numbers used in the tables represent the weight percentage contents of the cross-linkers, GMA, BA, and photoinitiator, respectively.

** UV-cured films.

amine-containing dimethacrylate monomers from the ring-opening reaction of glycidyl methacrylate (GMA) to aliphatic diamine. We also investigated the essential reaction parameters in relation to the properties that may be useful in the applications of the dimethacrylate polymer films.

EXPERIMENTAL

Materials

Glycidyl methacrylate (GMA) (ShangHai JiYuan Chem. Co., China) was distilled under reduced pressure. Hexamethylene diamine (HDA), ethylenediamine (EDA), butyl acrylate (BA), and methylene dichloride were of analytical grade and used without any purification. Reagent grade Irgacure 184 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) was supplied from Ciba Specialty Chemicals (Switzerland).

Synthesis of the Cross-linker Agent

The procedure of the synthesis adducts is followed. To a solution of GMA in dichloromethane, hexamethylene diamine (or ethylenediamine) and zinc perchlorate-alumina was added. The mole ratio of GMA to diamine was 2 : 1. The reaction mixture was stirred at room temperature for 5–8 hours using the $Zn(ClO_4)_2$–Al_2O_3 catalyst system, and the resulting adduct was distilled under reduced pressure. The catalyst system has been reported in [24]. The reaction was controlled by the change of epoxide number and FITR analysis. EDA-GMA and HDA-GMA were prepared from ethylenediamine and hexamethylene diamine, respectively (Scheme 1). Each synthetic monomer was isolated by silica gel column chromatography and then concentrated in vacuo. The viscosity of these adducts under different temperatures was also studied using an NDJ-4 rotational viscometer (Shanghai Balance Instrumental Manufacture) (Table 1).

Curing Procedure

The formulations of UV-curable films were prepared as follows. Generally, the EDA-GMA or HDA-GMA adduct was added to a solution of GMA and BA. Then, 2 wt% photoinitiator (Irgacure 184) was added into the mixture. The details of the formulations are given in Tables 2 and 3. The mixture was stirred at 60–70°C for 4 h. Then, polymeric films approximately 300 μm thick were prepared by pouring the mixture into a mold that was preheated to over 50°C. Finally, the mixture was cured by exposure to a high-pressure UV lamp (LT-102, 1 kW) for about 70 s at room temperature. The exposure time of 70 s was initially determined in a separate experiment on optimization of the mechanical properties. More than one method can be used to prepare the formulations. Most of the formulations were postcured at 120°C for 2 h after UV cured (unless otherwise noted).

Characterizations

The infrared (IR) spectra of the cross-linkers were measured in KBr pellets using a NICOLET Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. The films of samples were taken by an attenuated total reflectance (ATR) accessory.

Differential scanning calorimetric (DSC) thermograms of the resulting HDA-GMA and EDA-GMA adducts were obtained using a Netzsh DSC 200PC equipped with a refrigeration cooling system. The furnace was purged with dry nitrogen at a flow rate of 20 ml/min. The samples (5–10 mg) were heated continuously from –155 to 150°C at a heating rate of 10 K/min. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a Netzsh TG 209 thermogravimetric analyzer at a heating rate of 20°C/min in air.

Table 3. Properties of EDA-GMA-based polymeric films

Recipe*	Gel content, %	Water absorption, %	Breaking strength, MPa	Elongation at break, %
20/15/63/2	87.4	2.96	4.45	15.54
20/20/58/2	89.2	2.38	5.47	30.74
20/20/58/2**	65.9	9.89	2.77	24.77
20/25/53/2	91.0	2.14	5.34	14.02
20/30/48/2	93.1	2.01	8.98	18.91
20/30/48/2**	78.0	8.75	2.63	28.35
20/40/38/2	91.7	1.81	10.02	2.81
20/45/33/2	90.6	1.74	11.16	0.98
25/15/58/2	90.1	2.33	5.13	15.03
25/20/53/2	91.6	1.62	9.01	18.65
25/25/48/2	93.6	1.44	7.24	5.01
25/30/43/2	94.7	1.41	9.76	0.89

* The numbers used in the tables represent the weight percentage contents of the cross-linkers, GMA, BA, and photoinitiator, respectively.

** UV-cured films.

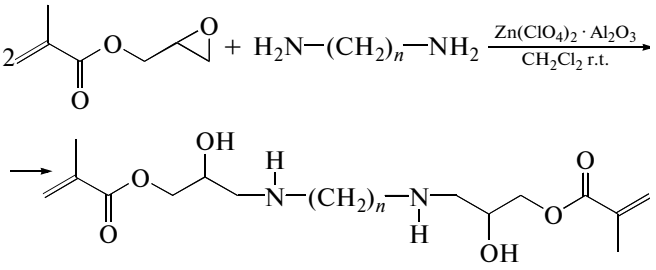
The gel content of the samples was determined using a Soxhlet extractor for 12 h with an acetone solution. The insoluble gel fraction was dried at 70°C in a vacuum for 24 h and weighed to calculate the gel content.

The water absorption capacities of the samples were determined by immersing the samples in deonized water at room temperature for 24 h. The weight difference between the dry films and the films soaked in water was calculated.

The mechanical properties of the UV-curable and heat-curable films were determined by standard tensile stress-strain tests to measure the ultimate tensile strength and elongation at breaking. A tensile testing machine (ShenZhen SANS, China) was operated according to the China standard GB/T 13022–1991 using a cross-head rate of 20 mm/min at room temperature. All stress-strain measurements were done in triplicate.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterizations of the Cross-linkers



where $n = 2, 6$

Scheme 1. Synthesis of EDA-GMA ($n = 2$) and HDA-GMA ($n = 6$).

The synthetic route for the diamine-GMA adducts is presented in Scheme 1. The FTIR spectra of GMA and the adducts are presented in Fig. 1. The IR spectra showed bands at 3200–3600 cm^{-1}, confirming the formation of hydroxyl groups. There were also bands at 1613 and 1609 cm^{-1}, confirming the formation of vinyl groups. Combined with the disappearance of the bands at 850 and 905 cm^{-1}, which are typical for epoxide, these results confirmed the success of the addition reaction. As we know, Michael addition reaction between aliphatic amines and acrylic esters is likely to occur. However, the experiments showed a higher yield above 80% may be due to the presence of the regioselective catalyst $Zn(ClO_4)_2$–Al_2O_3 and the experi-

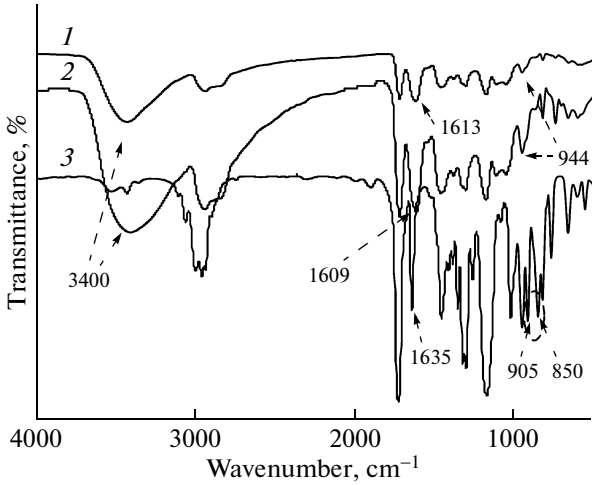


Fig. 1. FTIR spectra for these adducts and glycidyl methacrylate: EDA-GMA (*1*), HDA-GMA (*2*), GMA (*3*).

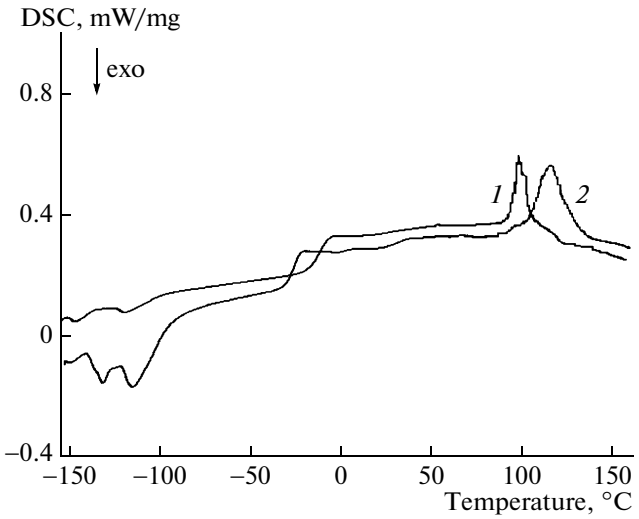


Fig. 2. DSC analysis for EDA-GMA (*1*) and HDA-GMA (*2*) adducts.

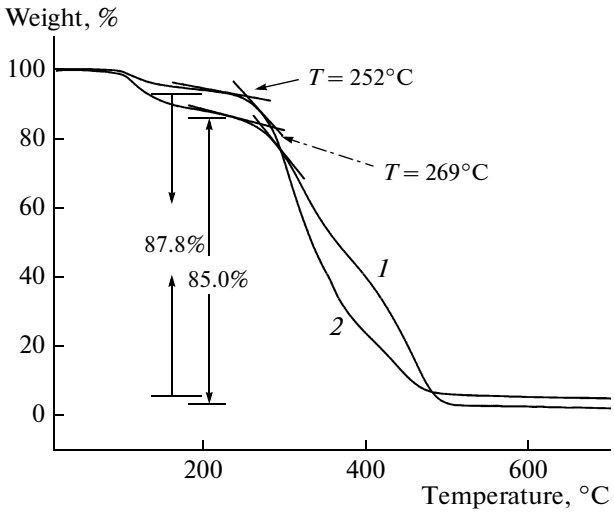


Fig. 3. TGA thermograms of EDA-GMA (*1*) and HDA-GMA (*2*) adducts.

mental system. The IR peak at 1635 cm^{-1} red-shifted to 1609 and 1613 cm^{-1}, indicating the characteristic peaks of the vinyl group.

Figure 2 presents DSC thermograms of EDA-GMA and HDA-GMA recorded at a heating rate of 10 K/min after a previous cooling of about 15 K/min. The thermograms showed an endothermic peak characteristic of a glass transition state appeared at a temperature –20°C. The T_g of EDA-GMA and HDA-GMA were –12.5 and –26.8°C, determined as the temperature of the midpoint of the heat capacity increment in transition, while the increment in the heat capacity of the glass transition were 0.613 and 0.624 J/g, respectively. The glass transitions were quite broad, covering roughly the same value ($\Delta T_g = 6.5$°C). At a lowest temperature, there are two exothermal peaks below grass transition temperature of both EDA-GMA and HDA-GMA, and were suspected of the crystallizations peaks. Maybe they are due to the intermolecular and intramolecular hydrogen bonding forces, which resulted to a local molecular at a lowest temperature. At a higher temperature, broad endothermic peaks for both EDA-GMA and HDA-GMA were observed due to melting. The areas had a broad melting peak with endothermic areas measured at around 4.19 and 4.26 J/g for EDA-GMA (100 to 115°C) and HDA-GMA (110 to 130°C), respectively. At a temperature higher than the melting temperature, both adducts approached exothermic polymerization.

From Fig. 3 we can see that the thermal degradation behavior of EDA-GMA and HDA-GMA. In the derivative of the TGA curves, two main characteristic weight loss peaks were observed. The first stage of degradation was located at 95~100°C, which probably corresponded to the volatilization of the degradation products, such as the entrapped moisture or diluents. Interestingly, there were gentle slopes for weight loss in the second stage of degradation for both adducts. These occurred before 252 and 269°C for EDA-GMA and HDA-GMA, respectively. As mentioned in the DSC analyses, these gentle slopes of weight loss were probably due to the polymerization since they occurred at a temperature higher than the melting temperature.

The viscosities of the two adducts are listed in Table 1. From these data, one can see that the viscosity was rather high at low temperatures. However, the viscosity initially decreased and then increased as the temperature was raised. In the comparative DSC analysis, even though the compound was close to a melting state at 60~70°C, the compounds in the air already began to polymerize at this time, resulting in an increased viscosity.

Properties of the Cured Film

Figure 4 shows the original spectra of the UV-cured and UV-heat-cured film with a weight ratio of 20/30/48/2 and HDA-GMA as the cross-linker. According to the Beer–Lambert law, the intensity of a band is in direct proportion to the concentration of the sample. The intensity at 756 cm^{-1}, associated with the deformation mode of hexylidene $(CH_2)_6$ [25, 26] in HDA-GMA, was used as a reference because the content of HDA-GMA was held constant in the experiments. Hence, the relative intensities of the 845 and 907 cm^{-1} bands in the UV-heat-cured films were decreased with respect to the film prepared only with UV curing. Meanwhile, the intensity of the characteristic peak of the hydroxyl group at 3400 cm^{-1} increased in the UV-heat-cured films compared with the UV-cured films. These results imply that a combination of

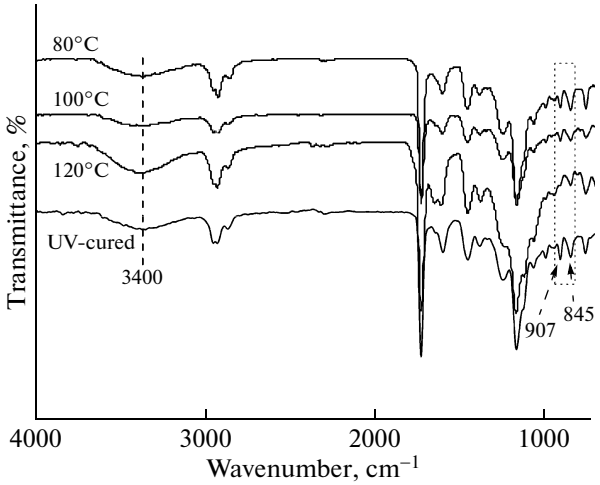


Fig. 4. FTIR spectra of the copolymers prepared with the formulation 20/30/48/2 and HDA-GMA as a cross-linker after photoinitiation by UV light at different temperatures.

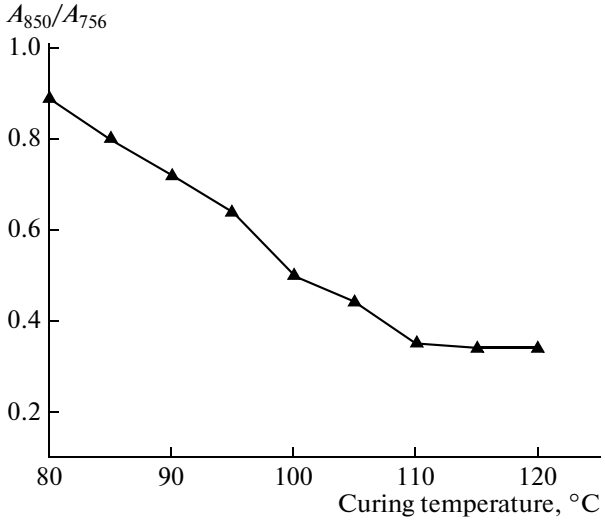


Fig. 5. Dependence of normalized integral intensity of the 850 cm^{-1} band on curing temperature.

UV and heat curing gives better polymerization than only UV-initiated polymerization.

As mentioned, the intensity of the 756 cm^{-1} band was nearly unchanged during curing because the content of HDA-GMA was constant, whereas the intensities of the 850 and 907 cm^{-1} bands associated with the deformation mode of the epoxy group decreased as the curing process progressed. The trend of the intensity of the 850 cm^{-1} band is shown in Fig. 5. A_{850} and A_{756} are the normalized areas of the 850 and 756 cm^{-1} bands, respectively. The relative intensity of the value stabilized as the temperature reached 120°C.

The thermal degradation behaviors of HDA-GMA- and EDA-GMA-based polymeric films were assessed by TGA in an air atmosphere. Figure 6 shows a TGA thermogram of a film containing 20% HDA-GMA cross-linking agents. It can be seen that all UV-heat-cured samples showed an approximately 5%

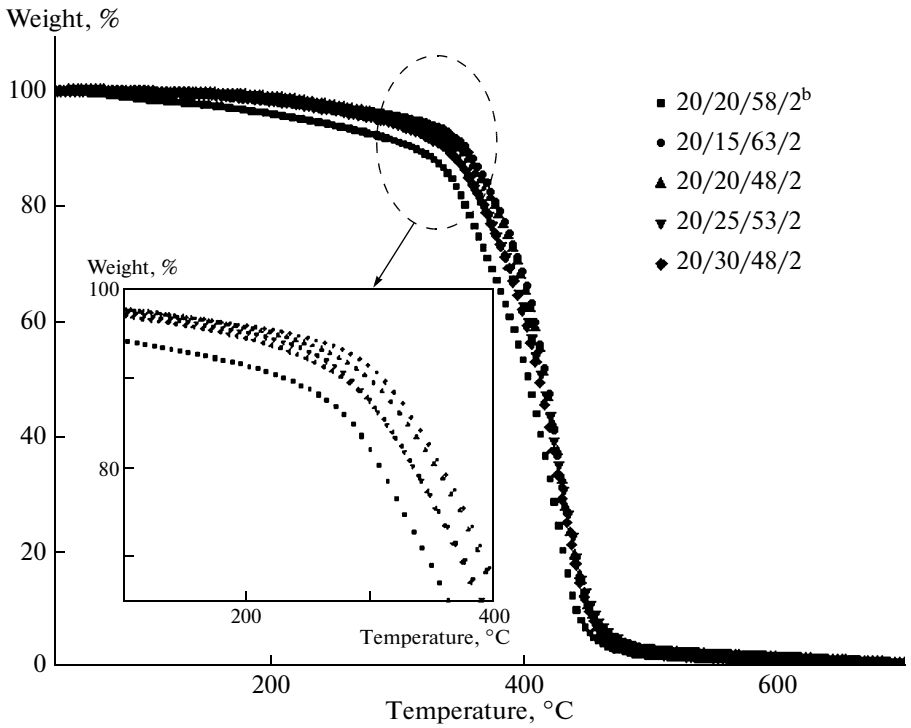


Fig. 6. TGA thermograms of film containing 20% HDA-GMA cross-linking agents.

Table 4. Properties of HDA-GMA-based polymeric films

Recipe*	Gel content, %	Water absorption, %	Breaking strength, MPa	Elongation at break, %
20/15/63/2	90.57	2.71	4.21	11.67
20/20/58/2	91.6	2.31	5.70	20.74
20/20/58/2**	68.8	9.67	2.23	24.97
20/25/53/2	93.7	2.02	5.45	13.86
20/30/48/2	96.3	1.96	9.82	20.07
20/30/48/2**	73.6	8.89	2.85	21.27
20/40/38/2	92.13	1.87	9.98	3.08
20/45/33/2	91.02	1.64	11.03	1.01
25/15/58/2	89.8	1.09	5.40	16.21
25/20/53/2	82.1	1.44	9.34	18.88
25/25/48/2	94.3	1.53	6.67	4.58
25/30/43/2	98.8	1.02	10.57	0.93

* The numbers used in the tables represent the weight percentage contents of the cross-linkers, GMA, BA, and photoinitiator, respectively.

** UV-cured films.

weight loss at around 300°C and decomposed rapidly at around 350°C, while the UV-cured samples exhibited a 5% weight loss at around 235°C and decomposed rapidly at 330°C. Apparently, the thermo-oxidative stability of the UV-heat-cured film was higher than that of the UV-cured sample. According to a previous analysis, the amino groups of the cross-linking agent were considered to be involved in the epoxy ring-opening reaction in the heat curing stage, resulting to the formation of the network structure and enhancement of the thermo-oxidative stability. When EDA-GMA was used as a cross-linking agent, it had similar results (Table 2). The thermo-oxidative stability of the UV-heat-cured film was also better than that of the UV-cured sample.

The compositions of the UV-cured dimethcrylated films were changed by varying the content of the cross-linker and two reactive diluent co-monomers while keeping the amount of photoinitiators constant. The amount of the synthetic cross-linker was found to have a considerable effect on the mechanical properties of the UV-cured polymeric films. The stress-strain values for the two cross-linkers are given in Tables 3 and 4. The gel contents of the UV-cured films were found to be up to 78% lower than that of the UV-heat-cured films. The water absorptions of the UV-cured films were higher than that of the UV-heat-cured formulations. These results imply that the cross-linking density of the UV-cured films was lower than that of the UV-heat-cured films. An increase in the cross-linker content caused an increase in the ultimate tensile strength in all the films. Increasing the cross-linking agent increased the hard segment content and cross-linking density. A comparison of the mechanical properties of the samples showed that the ultimate break strength increased when the amount of cross-linker was kept constant at 20 wt%. The change in the tensile strength values might have resulted from more ring-opening reaction between EDA-GMA or HDA-GMA and the epoxy groups of GMA when the content of the latter was increased. The GMA molecules in the network acted as co-monomers and resulted to greater cross-linking density and tensile strength prior to breaking. Consequently, the cured films became more brittle. A similar behavior was also observed for the water absorption. An increase in the cross-linking density meant less water was trapped in the polymer network. The gel content of the cured films initially increased and then decreased with the increase in GMA because unreacted GMA molecules acted as plasticizers in the network when it was increased to excess amounts.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by Grant No. 2009CB724202 from China's National "973" Program.

REFERENCES

1. T. Yilmaz, Ö. Özarslan, E.Yildiz, A. Kuyulu, E. Ekinci, and A. Güngör, J. Appl. Polym. Sci. **69**, 1837 (1998).
2. K. Maruyama, H. Kudo, T. Ikehara, N. Ito, and T. Nishikubo, J. Polym. Sci. Part A. **43**, 4642 (2005).
3. M. Sangermano, G. Malucelli, E. Amerio, A. Priola, E. Billi, and G. Rizza, Prog. Org. Coat. **54**, 134 (2005).
4. A.S. Sawhney, C.P. Pathak, and J.A. Hubbell, Macromolecules **26**, 581 (1993).
5. N. Kayaman-Apohan, A. Amanoel, N. Arsu, and A. Güngör, Prog. Org. Coat. **49**, 23 (2004).
6. J.X. Feng, L.J. Zhu, C.M. Lu, S.L. Teng, M.W. Young, and C.G. Gogos, Polym. Eng. Sci. **49**, 1107 (2009).

7. T.Y. Inan, Ö. Özarslan, A. Kuyulu, E. Ekinci, and A. Güngör, J. Appl. Polym. Sci. **73**, 2575 (1999).
8. R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, and K. Menzel, Prog. Org. Coat. **32**, 191 (1997).
9. G. Bayramoglu, M.V. Kahraman, N.K. Apohan, and A. Gungor, Polym. Adv. Tech. **18**, 173 (2007).
10. D.K. Chattopadhyay, S.S. Panda, and K.V.S.N. Raju, Prog. Org. Coat. **54**, 10 (2005).
11. S.W. Zhu and W.F. Shi, Polym. Degrad. Stab. **82**, 435 (2003).
12. A.A. Stolov, T. Xie, J. Penelle, S.L. Hsu, and H.D. Stidham, Polym. Eng. Sci. **41**, 314 (2001).
13. K.S. Anseth, L.M. Kline, T. A. Walker, K.J. Anderson, and C.N. Bowman, Macromolecules **28**, 2491 (1995).
14. A.R. Kannurpatti, J.W. Anseth, and C.N. Bowman, Polymer **39**, 2507 (1998).
15. E. Andrzejewska, Polymer **37**, 1039 (1996).
16. J.W. Stansbury and S.H. Dickens, Polymer **42**, 6363 (2001).
17. G.J. Sun and K.H. Chae, Polymer **41**, 6205 (2000).
18. J.F.G.A. Jansen, A.A. Dias, M. Dorschu, and B. Coussens, Polym. Prepr. **42**, 769 (2001).
19. J.F.G.A. Jansen, A.A. Dias, M. Dorschu, and B. Coussens, Macromolecules **36**, 3861 (2003).
20. D. Avci and L.J. Mathias, Polymer **45**, 1763 (2004).
21. B. Gawdzik, T. Matynia, and O. Kovtun, J. Appl. Polym. Sci. **95**, 524 (2005).
22. A. Drelinkiewicz, A. Knapik, W. Stanuch, J. Sobczak, A. Bukowska, and W. Bukowski, React. Funct. Polym. **68**, 1652 (2008).
23. Bergiers, Francis, Randoux, and Thierry, PCT Patent EP2007/056238 (2008).
24. M. Maheswara, K.S.V.K. Rao, and J.Y. Do, Tetrahedron Lett. **49**, 1795 (2008).
25. Y.L. Lu, L. Liu, D.Y. Shen, C. Yang, and L.Q. Zhang, Polym. Int. **53**, 802 (2004).
26. C.S. Zhu, *Polymer Structure Analysis* (Science Press, Beijing, 2004).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 620–623

СИНТЕЗ

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИДИАЗАПИРЕНКЕТОНА[1]

© 2011 г. Р. С. Бегунов, А. Н. Валяева, М. Ю. Борисова, Т. М. Калачик, А. Л. Русанов

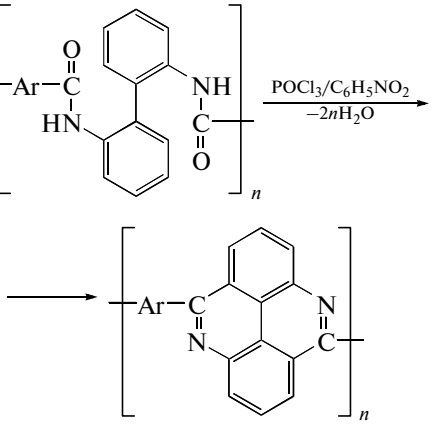
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

150000 Ярославль, Советская ул., 14

Поступила в редакцию 03.08.2010 г.
Принята в печать 25.10.2010 г.

Ni-катализируемый гомополиконденсацией не описанного ранее 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенона синтезирован ди(бензамидо)замещенный поли(дифениленкетон). Циклодегидратацией этого полимера в среде полифосфорной кислоты и реактива Итона получен органорастворимый дифенилзамещенный полидиазапиренкетон с высокими термическими характеристиками.

Полимеры, содержащие диазапиреновые циклы, не привлекли сколько-нибудь значительного внимания исследователей. В частности, не полностью зациклизованные полимеры этого класса были синтезированы полициклодегидратацией поли-(2,2'-диациламинодифенилов) [1], протекающей в соответствии со схемой

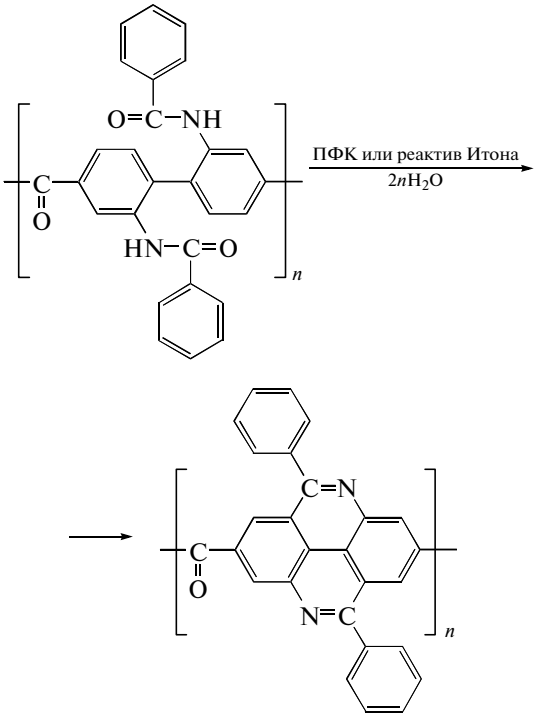


(1)

Эти исследования не получили дальнейшего развития. Между тем индивидуальные соединения, содержащие диазапиреновые циклы, характеризуются высокой термо- и хемостойкостью, а плоская и сопряженная структура этого гетероцикла позволяет надеяться на наличие у полидиазапиренов привлекательных оптических свойств. В то же время наличие объемных электроноакцепторных группировок делает возможным использование подобных полимеров как диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью. Исходя из вышеперечисленных соображений, в настоящей работе предпринята попытка разработки нового подхода к синтезу полимеров с диазапиреновыми циклами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основу нового подхода к синтезу полидиазапиренов была положена реакция полициклодегидратации ди(бензамидо)замещенного поли(дифениленкетона)

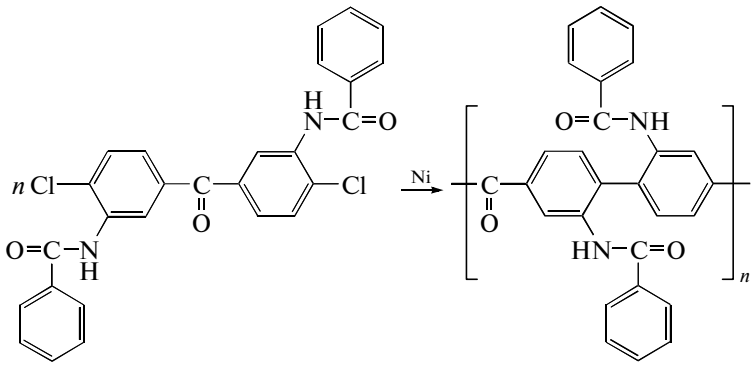


(2)

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (контракт П1151).

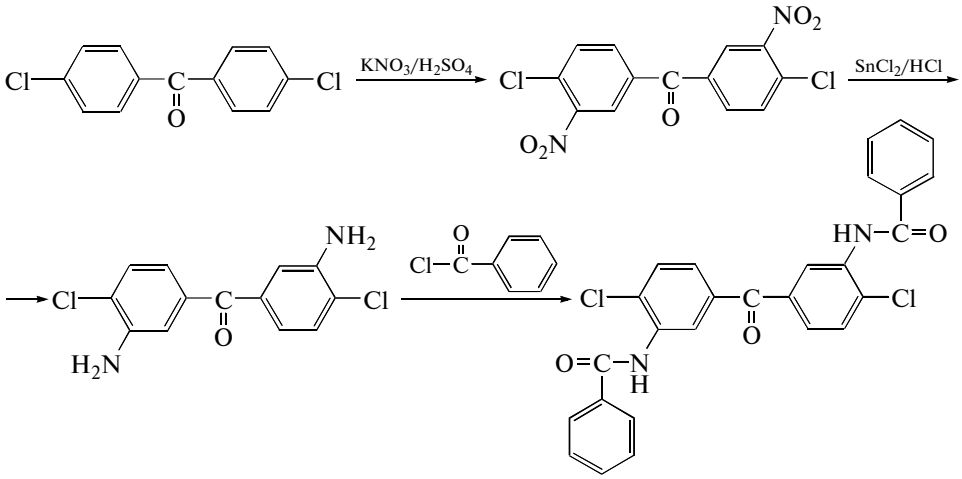
E-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru (Бегунов Роман Сергеевич).

Исходный полимер был в свою очередь получен Ni-катализируемой гомоконденсацией [2, 3–6] 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенона



(3)

Не описанный ранее 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенон был синтезирован нитрованием 4,4'-дихлорбензофенона, восстановлением полученного таким образом 4,4'-дихлор-3,3'-динитробензофенона [7] до 4,4'-дихлор-3,3'-диаминобензофенона и бензоилированием последнего



(4)

Структура всех соединений, представленных на схеме (4), была подтверждена данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^{1}H и масс-спектроскопии (см. Экспериментальную часть).

Ni-катализируемая реакция гомоконденсации хлорароматических соединений [3–6], эффективность которой впервые продемонстрирована J. Colon с соавторами [8, 9], была в рамках данного исследования распространена на 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенон (схема (3)).

Этот мономер имеет ряд структурных особенностей, влияющих на протекание поликонденсационного процесса.

Важной специфической особенностью используемого мономера является наличие в нем "мостиковой" карбонильной группы, поскольку известно [3–6], что электроноакцепторные заместители активируют атомы хлора, облегчая тем самым протекание поликонденсационного процесса.

Отметим, что бензамидные заместители играют двоякую роль. С одной стороны, их наличие улучшает растворимость целевых полимеров и они (в отличие от продуктов гомоконденсации 4,4'-дихлорбензофенона [10]) не выпадают из реакционных растворов в ходе поликонденсации, что устраняет препятствия к получению высокомолекулярных продуктов. С другой стороны, бензоиламинные группы, находящиеся в *орто*-положениях к атомам хлора, экранируют последние, препятствуя протеканию поликонденсации.

Гомоконденсацию 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензоиламино)бензофенона осуществляли по аналогии с [10]. Реакция протекала гомогенно и приводила к образованию полимера, хорошо растворимого в N-метилпирролидоне (**МП**), ДМФА и ДМАА.

Строение полимера было подтверждено данными ИК-спектроскопии, в частности наличием в его спектре максимумов поглощения в области 1650 $см^{-1}$ (C=O в диарилкетоне) [11], а также в областях 1668, 1525 и 1305 $см^{-1}$, относящихся к вторичным амидам [12–14]. Кроме того, в спектре полимера содержится максимум поглощения в области 3280 $см^{-1}$, относящийся к NH амидных групп [15].

Приведенная вязкость раствора 0.5% полученного полимера при 25°C в МП составляла 0.4 дл/г.

Полициклодегидратацию полидифениленкетона, содержащего бензоиламинные *орто*-заместители, осуществляли путем нагревания его в полифосфорной кислоте (**ПФК**) при 180°C в течение 10 ч и в реактиве Итона [16, 17] при 140°C в течение 10 ч (схема (2)).

Реакции полициклодегидратации протекали гомогенно и приводили к образованию целевого дифенилзамещенного полидиазапиренкетона, растворимого в *м*-крезоле и в смеси ТХЭ : фенол (3 : 1). Приведенная вязкость полученного полимера при 25°C в *м*-крезоле составляла 0.6 дл/г. Отметим, что растворимость в фенольных растворителях жесткоцепного полидиазапиренкетона в значительной степени может быть связана с наличием в нем фенильных заместителей, благоприятно влияющих на растворимость ароматических полимеров [18].

Структура полученного полимера была подтверждена данными ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре зациклизованного полимера полностью исчезают полосы в областях 1668 (Амид), 3280 $см^{-1}$ и появляются полосы в областях 1635, 1570 $см^{-1}$, характерные для фенантридинового цикла [14]. Кроме указанных полос в спектре образуются максимумы поглощения в областях 1480, 1435 и 1340 $см^{-1}$.

Эти полосы были идентифицированы в спектре модельного соединения 5,10-дифенил-4,9-диазапирена и, в совокупности с полосами поглощения фенантридинового цикла (1635, 1570 $см^{-1}$), составляют систему полос, характерных для 4,9-диазапиренового цикла [14].

Исследование термических характеристик синтезированного дифенилзамещенного полидиазапиренкетона с применением метода термомеханического и динамического термогравиметрического анализов показало, что температура размягчения полимера составляет 375°C, это весьма близко к его температуре стеклования (361°C), рассчитанной по методу атомных констант [19]. Температура начала интенсивной деструкции (потеря массы 5%) составляет 410°C, что также весьма близко к расчетным данным [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4,4'-дихлор-3,3'-динитробензофенона

К раствору 0.06 моля 4,4'-дихлорбензофенона в 150 мл концентрированной серной кислоты прибавляли 0.138 моля KNO_3 в 50 мл H_2SO_4. Реакционную массу перемешивали в течение 3 ч при 80°C. Затем ее выливали в воду со льдом, осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из смеси пропанола-2 и ДМФА (3 : 1).

Выход 94.0%. $T_{пл}$ = 128–130°C (по лит. данным [7] T = 132–133°C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 8.15 д (2H, $H^{2,2'}$, 1.5); 7.90 дд (2H, $H^{6,6'}$, 9.5, 1.5); 7.67 д (2H, $H^{5,5'}$, 8.55). М 341.10.

Найдено, %:	C 45.89;	H 1.98;	N 8.04.
Для $C_{13}H_6Cl_2N_2O_5$			
вычислено, %:	C 45.77;	H 1.77;	N 8.21.

Синтез 4,4'-дихлор-3,3'-диаминобензофенона

К 0.032 моля 4,4'-дихлор-3,3'-динитробензофенона в 40 мл изопропилового спирта при 40°C прибавляли раствор 0.224 моля хлорида олова ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) в 40 мл 18% HCl. Через 0.15 ч реакционную смесь подщелачивали раствором аммиака 25% до pH = 7–8 и экстрагировали несколькими порциями хлороформа (Σ = 400 мл). Продукт выделяли отгонкой хлороформа.

Выход 95.5%. $T_{пл}$ = 163–164°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 7.35 д (2H, $H^{5,5'}$, 10.0); 7.15 д (2H, $H^{2,2'}$, 1.0); 6.85 дд (1H, $H^{6,6'}$, 7.0, 1.2); 5.63 с (4H, 2 NH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 281 (49) $[M]^+$; 154 (76); 126 (47); 90 (100); 74 (26); 63 (68).

Найдено, %:	C 55.69;	H 3.36;	N 9.81.
Для $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$			
вычислено, %:	C 55.53;	H 3.58;	N 9.96.

Синтез 4,4'-дихлор-3,3'-дибензамидобензофенона

К раствору 0.02 моля 4,4'-дихлор-3,3'-диаминобензофенона в 60 мл диоксана и в присутствии 3 мл триэтиламина прибавляли 0.04 моля хлористого бензоила. Реакцию проводили в течение 5 ч при 80°C. Продукт выделяли высаждением в воду, осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из смеси пропанола-2 : : ДМФА (2 : 1).

Выход 97.5%. $T_{пл}$ = 210–211°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6), δ, м.д. (J, Гц): 10.27 с (2H, 2 NH); 8.07 с (2H, $H^{2,2'}$); 8.01 д (4H, $H^{(2),(2)',(6),(6)'}$, 7.0); 7.80 д (2H, $H^{5,5'}$, 6.0); 7.68 дд (2H, $H^{6,6'}$, 7.0, 1.0); 7.64 т (2H, $H^{(4),(4)'}$, 7.0); 7.56 т (4H, $H^{(3),(3)',(5),(5)'}$, 7.0).

Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 489 (10) $[M]^+$; 453 (57); 154 (19), 123 (21), 105 (100), 77 (85), 51 (21).

Найдено, %:	C 66.20;	H 3.64;	N 5.68.
Для $C_{27}H_{18}Cl_2N_2O_3$			
вычислено, %:	C 66.27;	H 3.70;	N 5.72.

Синтез поли(бифенилкетона)

0.15 ммоля 4,4'-дихлор-3,3'-дибензамидобензофенона, 0.15 ммоля $NiCl_2$, 0.30 ммоля PPh_3, 0.15 ммоля 2,2′-бипиридила и 0.47 ммоля цинковой пыли помещали в двугорлую круглодонную колбу, в которую шприцем вводили свежеперегнанный МП. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 2 ч. Смесь разбавляли МП и реакционный раствор по каплям высаживали в раствор HCl при перемешивании. Выделившийся твердый полимер отфильтровывали, после чего промывали метанолом и ацетоном. Полимер сушили при 80°C в вакууме.

Синтез дифенилзамещенного полидиазапирена в реактиве Итона

5 г дибензамидозамещенного поли(бифениленкетона) и 30 мл реактива Итона перемешивали в токе N_2 при 140°C в течение 10 ч. Полученный раствор выливали в 300 мл дистиллированной воды и нейтрализовали Na_2CO_3. Полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 100°C в течение 2 дней.

Синтез дифенилзамещенного полидиазопирена в ПФК

Смесь 5 г дибензамидозамещенного поли(бифенилкетона) и 100 г ПФК перемешивали в токе N_2 при 180°C в течение 10 ч. Полученный раствор выливали в 500 мл дистиллированной воды и нейтрализовали Na_2CO_3. Полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 100°C в течение 2 дней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колесников Г.С., Федотова О.Я., Майвелашвили Г.С.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 536.
2. *Robinson R.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 2553.
3. *Yamamoto T.* // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 1153.
4. *Schluter A.D., Wegner G.* // Acta Polymerica. 1993. V. 44. P. 59.
5. *Русанов А.Л., Хатина И.А.* // Успехи химии. 1966. Т. 65. № 9. С. 852.
6. *Heitz W.* // Synthesis of Polymers / Ed. by A.D. Schluter. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 1998.
7. *Nowakowski J., Lesiak T.* Пат. 138, 219 ПНР. 1987 // РЖХим. 1988. 16Н129П.
8. *Colon J., Kelsey D.R.* // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 2627.
9. *Colon J., Kwiatkowski G.T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. P. 367.
10. *Philipps R.W., Shears V.V., Samulski E.T., De Simone J.M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 367.
11. *Ueda M., Ichikawa F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 926.
12. *Mark H.F., Atlas S.M., Ogata N.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 61. P. 49.
13. *Савинов В.М., Соколов Л.Б., Иванов А.В., Гитис С.С., Краснов Е.П., Кузнецов Г.А., Ушаков А.Г.* // Пласт. массы. 1967. № 6. С. 25.
14. *Матвелашвили Г.С., Белевский С.Ф., Федотова О.Я., Колесников Г.С.* // Хим. гетероцикл. соед. 1969. № 6. С. 1044.
15. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. *Eaton P.E., Carlson G.R.* // J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 4071.
17. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1899.
18. *Коршак В.В., Русанов А.Л.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 812.
19. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 624–628

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:542.954

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ГОМО- И СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОФИЛЬНЫЕ ГРУППЫ В БОКОВЫХ ОТВЕТВЛЕНИЯХ[1]

© 2011 г. А. Н. Рябев, С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова, Л. И. Комарова, В. В. Казанцева, Т. П. Брагина, А. С. Ткаченко

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 02.06.2010 г.
Принята в печать 06.10.2010 г.

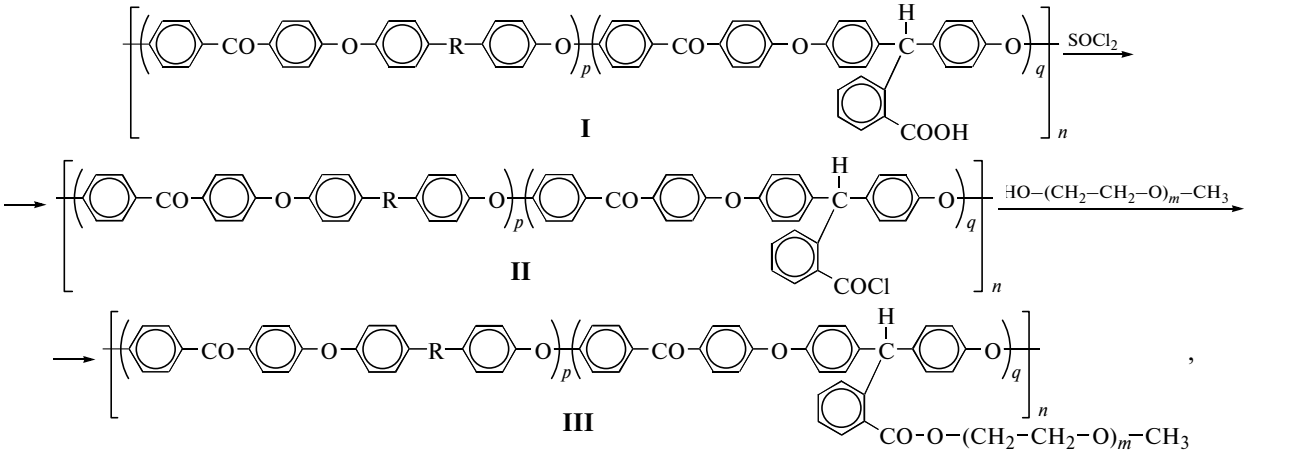
Взаимодействием боковых реакционноспособных карбоксильных групп полиариленэфиркетонов с монометиловыми эфирами полиэтиленгликоля синтезированы гребнеобразные полиариленэфиркетоны, содержащие гидрофильные фрагменты в боковых цепях макромолекул. Пленки полученных полимеров обладают разрывной прочностью до 89 МПа и относительным удлинением при разрыве до 340%. Гребнеобразные полиариленэфиркетоны набухают в воде, а некоторые из них растворимы в этаноле и метаноле.

Благодаря комплексу ценных свойств полиариленэфиркетоны (**ПАЭК**) находят широкое применение в различных областях науки и техники, а также производятся в промышленном масштабе в некоторых странах [1, 2]. Одним из направлений в химии этого класса полимеров является модификация их свойств путем химических превращений [3–6], в том числе синтез привитых и гребнеобразных полимеров, которые могут найти применение, в частности, в качестве материалов, обладающих жидкокристаллическими свойствами.

Ранее несколькими группами ученых были получены гребнеобразные ПАЭК, включающие различные гидрофобные фрагменты в боковых ответвлениях [7–11]. В данной статье впервые представлены результаты исследования синтеза и некоторых свойств гребнеобразных ПАЭК, содержащих достаточно протяженные гидрофильные фрагменты в боковых ответвлениях макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гребнеобразные гомо- и сополиариленэфиркетоны синтезировали в соответствии со схемой:

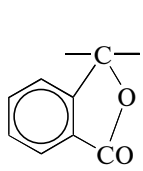
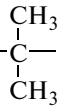


[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00746-а, 10-03-00648-а) и Президиума РАН (код проекта 7П).

E-mail: ryabev@ineos.ac.ru (Рябев Андрей Николаевич).

Таблица 1. Элементный состав гребнеобразных гомополиариленэфиркетонов III ($p/q = 0/1$)

M_n исходного МПЭГ	Найдено, %		Вычислено, %	
	C	H	C	H
550	68.68	6.54	66.91	6.97
750	66.18	6.79	65.12	7.29
1100	63.37	7.75	62.74	7.7
2000	58.90	8.36	59.70	8.24
5000	56.27	8.85	56.88	8.74

где R =  (а),  (б); $p : q = 0 : 1$ (m ~ ~ 12, 16, 24, 45 и 113) и 0.9 : 0.1 (m ~ 45 и 113).

Растворимые гребнеобразные гомополимеры III ($p : q = 0 : 1$) были синтезированы при использовании в качестве реакционной среды 1,2,4-трихлорбензола, более эффективного азеотропообразователя и более высококипящего растворителя по сравнению с дихлорэтаном. Очистку монометилового эфира полиэтиленгликоля (**МПЭГ**) от примеси воды проводили азеотропной отгонкой смеси органического растворителя (реакционной среды) с водой непосредственно перед синтезом в реакционной колбе. В отличие от этого успешного варианта синтеза химические превращения при использовании в качестве растворителя дихлорэтана приводят к образованию нерастворимых продуктов. Это, по-видимому, обусловлено недостаточно полным удалением воды из МПЭГ (отрицательное влияние воды на результаты поликонденсации рассмотрено нами ранее в работе [11]).

Строение полученных гомополимеров III ($p : q = 0 : 1$) подтверждено данными элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопии (рис. 1). На ИК-спектрах полимеров наблюдается смещение полосы валентных колебаний $\nu_{C=O}$, исчезновение широкой полосы в области 3000–3200 $см^{-1}$, связанное с отсутствием незамещенных групп –COOH в модифицированных полимерах, а также появление новых полос в области 2870–2886 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям групп $-CH_2-$ полиэтиленгликоля. Интенсивность полос поглощения валентных колебаний групп $-CH_2-$ возрастает при увеличении длины боковых заместителей в полимере.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что значения $\eta_{пр}$ исходных и модифицированных ПАЭК незначительно отличаются друг от друга, но в то же время в результате химической модификации наблюдается ожидаемое существенное увеличение ММ полимеров. Например, в случае ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$), полученного на основе МПЭГ-750, ММ модифицированного образца составляет 69×10^3 по сравнению с ММ исходного ПАЭК I, равной 288×10^2.

Некоторые физико-механические свойства исходных и модифицированных полимеров представлены в табл. 3. Введение в ПАЭК длинных боковых гидрофильных групп приводит к образованию полимеров с невысокой теплостойкостью. Основной вклад в понижение теплостойкости полимеров вносят боковые гидрофильные фрагменты, поэтому температура начала размягчения ($T_{н.р}$) для ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$), IIIа ($p : q = 0.9 : 0.1$) и IIIб ($p : q = 0.9 : 0.1$), как правило, не превышает 65°C. По этой же причине в случае модифицированных полимеров по сравнению с исходными гомо- и сополимерами резко уменьшается прочность пленок при испытаниях на разрыв $\bar{\sigma}_р$, рассчитанная на начальное сечение образца, но

Таблица 2. ММ исходных полимеров и ПАЭК, полученных путем химических превращений

ПАЭК	M_n МПЭГ	$\eta_{пр}$ (ДМАА), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$ ($CHCl_3$)	$\eta_{пр}$ ($CHCl_3$), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$ ($CHCl_3$)
		исходный ПАЭК		модифицированный ПАЭК	
III ($p : q = 0 : 1$)	550	0.56	40.7*	0.64	79(81.3*)
	750	0.45	28.8*	0.56	69*
	1100	0.46	–	1.98	–
	2000	0.46	–	0.59	–
	5000	0.56	40.7*	0.76	451
IIIа ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.65	52.2	0.67	98
	5000	0.65	52.2	0.69	100
IIIб ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.51	–	0.57	–
	5000	0.51	36.6	0.53	120

* ММ измеряли в ТГФ.

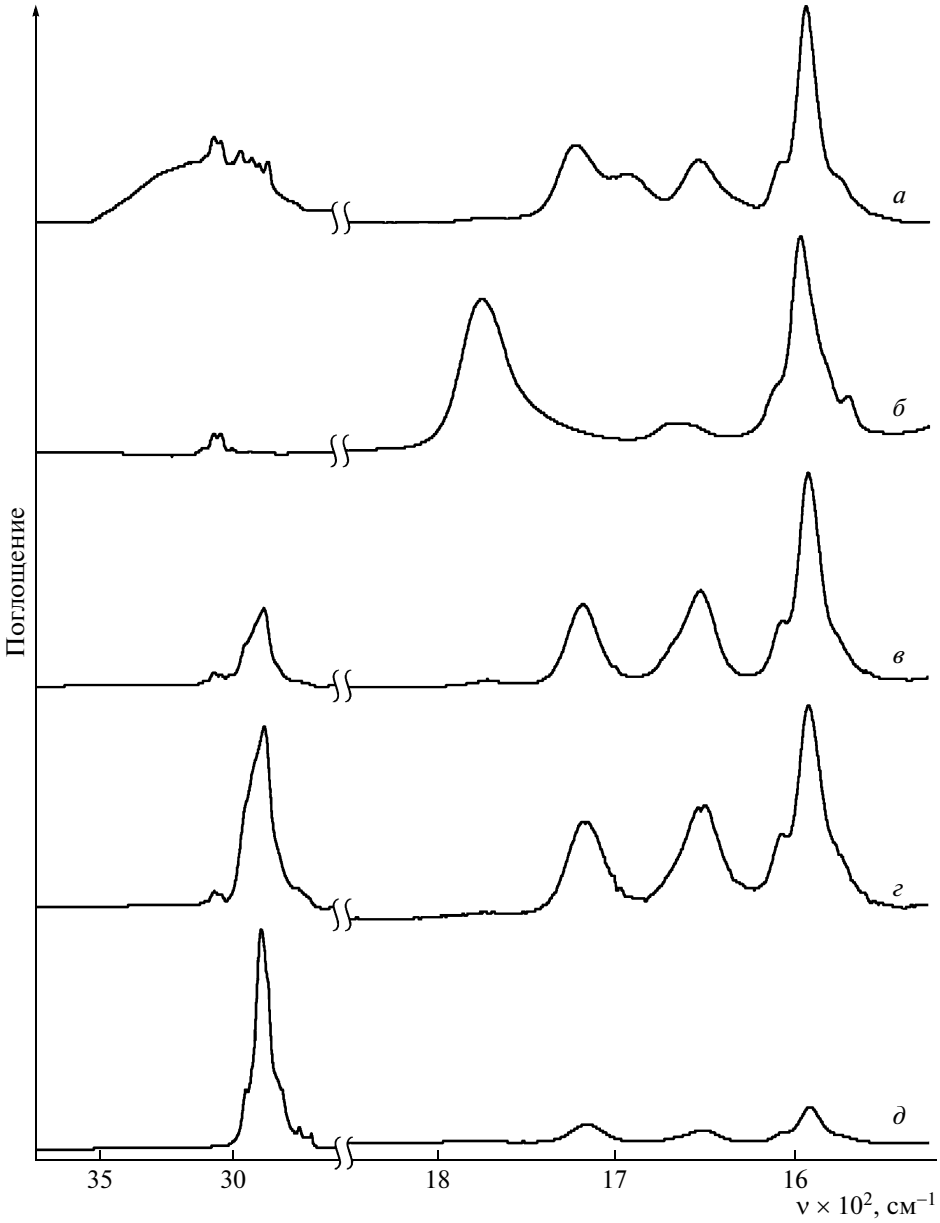


Рис. 1. ИК-спектры полимеров ПАЭК I ($p : q = 0 : 1$) (*а*), ПАЭК II ($p : q = 0 : 1$) (*б*), ПАЭК на основе полимера II ($p : q = 0 : 1$) и МПЭГ с $M_n = 550$ (*в*), 1100 (*г*) и 5000 (*д*).

при этом возрастает относительное удлинение при разрыве $\bar{\varepsilon}_p$ (пленки модифицированных полимеров становятся менее прочными, но более пластичными). При использовании в синтезе гребнеобразных полимеров МПЭГ с M_n = 1100, 2000 и 5000 получены полимеры, характеризующиеся наличием кристаллической фазы полиэтиленгликоля [12], влияние которой затрудняет получение пленок гребнеобразных ПАЭК методом полива на подложку.

Все полимеры растворимы в *м*-крезоле, бензиловом спирте, ДМАА и ДМФА, *N*-МП, пиридине и пиперидине, ТГФ, 1,4-диоксане и циклогексаноне. Благодаря наличию боковых гидрофильных групп гребнеобразные гомополиариленэфиркетоны набухают в воде, при этом степень набухания α составляет для ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$) на основе МПЭГ-550, МПЭГ-750 и МПЭГ-1100 – 0.16, 0.23 и 1.49 соответственно. ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$) на основе МПЭГ-1100 обладают растворимостью в этаноле, а ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$) на основе МПЭГ-1100, МПЭГ-2000 и МПЭГ-5000 растворимы в метаноле и CCl_4, что является нехарактерным для различных гомо- и сополиариленэфиркетонов с боковыми функциональными

Таблица 3. Физико-механические свойства исходных и модифицированных гомо- и сополиариленэфиркетонов

ПАЭК	M_n МПЭГ	$\eta_{пр}$ модифицированного ПАЭК ($CHCl_3$), дл/г	$\eta_{пр}$ исходного ПАЭК (ДМАА), дл/г	$T_{н.р}$, °C	$\bar{\sigma}_р$, МПа	$\bar{\varepsilon}_р$, %	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
I ($p : q = 0 : 1$)	–	–	0.45	210	100	12	1.9
III ($p : q = 0 : 1$)	550	0.64	0.56	35	24	340	4
	750	0.56	0.45	25	20	340	3.9
	1100	1.98	0.46	5	–	–	–
	2000	0.59	0.46	45	–	–	–
	5000	0.76	0.56	60	–	–	–
Ia ($p : q = 0.9 : 0.1$)	–	–	0.65	230	89	45	2.1
IIIa ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.67	0.65	65	35	60	1.3
	5000	0.69	0.65	60	–	–	–
Iб ($p : q = 0.9 : 0.1$)	–	–	0.51	170	85	180	2.0
IIIб ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.57	0.51	–	49	300	1.0
	5000	0.53	0.51	55	–	–	–

группами и без них [13, 14], а также для модифицированных ПАЭК [11].

Таким образом, путем проведения химических превращений были синтезированы новые гребнеобразные гомо- и сополиариленэфиркетоны, содержащие гидрофильные группы в боковых ответвлениях макромолекул, и исследованы их свойства (ММ, $T_{н.р}$, прочность пленок полимеров при испытаниях на разрыв и качественная растворимость в ряде органических растворителей).

Разработанный синтетический подход позволяет получать полиариленэфиркетоны, обладающие комплексом интересных и полезных свойств. Комплекс необычных свойств этих полимеров может быть достигнут благодаря сочетанию фрагментов основной полимерной цепи, состоящей из жесткоцепных ароматических элементов (для них характерна аморфная структура и $T_{н.р}$ от 170 до 230°C), с фрагментами боковых ответвлений, представляющих собой алифатические гидрофильные гибкоцепные структуры (для них характерна кристаллическая структура и невысокая $T_{пл}$). При этом создается возможность различных вариантов растворимости при необычных сочетаниях растворителей (например, растворимость полимера в растворителях, селективных только по отношению к боковым фрагментам), а также комплексообразования боковых фрагментов с различными ионными структурами (не только протоны, но и соли металлов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомо- и сополиариленэфиркетоны, содержащие боковые карбоксильные реакционноспособные группы, получали по методике, подробно описанной в работах [14, 15].

Синтез ПАЭК, содержащих боковые реакционноспособные хлорангидридные группы, осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [11].

Синтез гребнеобразных гомо- и сополимеров на основе ПАЭК, содержащего боковую хлорангидридную группу, и МПЭГ проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона, капельной воронкой, системой для азеотропной отгонки и помещенной в масляную баню. Мольное соотношение реагентов II ($p : q = 0 : 1$) : МПЭГ : пиридин = 1 : 1.3 : 1.1. В качестве примера приведен синтез ПАЭК на основе полимера II ($p : q = 0 : 1$) и МПЭГ с $M_n = 550$. В колбу, предварительно продутую аргоном, загружали 2.86 г (0.0052 моля) МПЭГ-550, 70 мл 1,2,4-трихлорбензола, а затем полученный раствор перемешивали в токе аргона при постепенном подъеме температуры в бане (~1.0 ч) до 245°C. После отгонки (в течение 1.5 ч) 50 мл азеотропной смеси 1,2,4-трихлорбензол–вода реакционную массу охлаждали до 50°C (~1.0 ч). Затем при активном перемешивании прикапывали последовательно растворы 2.07 г (0.004 моля) хлорангидрида полимера II ($p : q = 0 : 1$) (в 20 мл обезвоженного 1,2,4-трихлорбензола) и 0.35 мл (0.0044 моля) пиридина (в 5 мл обезвоженного 1,2,4-трихлорбензола). Продолжительность синтеза при 50°C составила 7 ч. По окончании процесса в реакционную массу добавляли 50 мл хлороформа, 2 мл метанола и выдерживали 12 ч при комнатной температуре для этерификации непрореагировавших хлорангидридных групп. Раствор полимера отфильтровывали через фильтр Шотта и осаждали в гексан при объемном соотношении раствор полимера : гексан = 1 : 6, после чего порошок полимера промывали

2 раза гексаном. Далее модифицированные сополимеры, а также гомополимеры, полученные на основе МПЭГ-550, 750 и 5000, промывали 12 раз метанолом; гомополимеры на основе МПЭГ-2000 промывали 8 раз смесью этанол : серный эфир (при соотношении растворителей 1 : 1) и 4 раза этанолом; гомополимеры на основе МПЭГ-1100 6 раз промывали водой и затем столько же раз смесью воды с этанолом при объемном соотношении 3 : 1. Синтезированные полимеры сушили в вакууме при 25°C/1 мм рт. ст. в течение 96 ч. Выход полимера на основе МПЭГ-550 составил 3.50 г, $\eta_{пр} = 0.64$ дл/г ($CHCl_3$).

Значения приведенной вязкости $\eta_{пр}$ измеряли в ДМАА или хлороформе при 25°C при концентрации 0.05 г полимера в 10 мл растворителя на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.60 мм.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Magna-IR-750” Nicolet в области 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$. Обработку спектров проводили с использованием входящей в обеспечение прибора компьютерной программы OMNIC.

Величину M_w определяли методом рассеяния света на фотогониодиффузометре “Fica” при 25°C и длине волны $\lambda = 546$ нм в вертикально поляризованном свете, используя двойную экстраполяцию по Зимму (растворители ДМАА, ТГФ, хлороформ). Калибровку прибора осуществляли по бензолу. На рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой вычислили $dn/dc = 0.248$.

Пленки полимера получали методом полива раствора 0.5 г полимера в 10 мл хлороформа на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленки сушили по режиму, приведенному в методиках синтеза соответствующих полимеров.

Температуру начала размягчения полимеров оценивали термомеханическим методом по методике, описанной в работе [16]. Скорость нагревания 1.5 град/мин, нагрузка 0.1 МПа.

Физико-механические исследования пленок осуществляли на динамометре типа “Поляни”; использовали образцы размером $36 \times 2.15 \times (0.08–0.10)$ мм.

Степень набухания полимеров α в воде определяли, выдерживая навеску ПАЭК в дистиллированной воде при 20°C в течение недели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goto Yoshihisa* // Kogyo Zairyo, Eng Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
2. *Maiti S., Mandal B.K.* // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
3. *Fritsch D., Vakhtangishvili L., Kricheldorf H.R.* // J. Macromol. Sci. A. 2002. V. 39. № 11. P. 1335.
4. *Bruma M., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 1. P. 1.
5. *Frentzel R.L., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 4. P. 1073.
6. *Shu C.-F., Leu C.-M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 100.
7. *Kosh T., Ritter H.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 14. P. 4806.
8. *Klapper M., Wehrmeister T., Mullen K.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 5805.
9. *Gronewald S., Cassidy P.E., Fitch J.W., Arbaugh J., Herbold H., Jurek D.* // High Performance Polymer. 2001. V. 13. P. S117.
10. Pat. 6372877 USA. 2002.
11. *Рябев А.Н., Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Комарова Л.И., Казанцева В.В., Бычко К.А., Аскадский А.А., Ткаченко А.С.* // Высокомолек. соед. С. 2009. Т. 51. № 7. С. 1288.
12. *Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Васильев В.Г., Корлюков А.А., Рябев А.Н., Салазкин С.Н., Папков В.С.* // Структура и динамика молекулярных систем. 2009. Вып. XVI. Ч. 1. С. 73.
13. *Рябев А.Н., Донецкий К.И., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Дубровина Л.И., Брагина Т.П., Ткаченко А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 2. С. 315.
14. *Донецкий К.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Афоничева О.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 33.
15. *Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В.* // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
16. *Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В.* // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 629–633

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:546.22-121

РЕАКЦИЯ СЕРЫ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ[1]

© 2011 г. Н. С. Шаглаева*, М. Г. Воронков, Р. Г. Султангареев**, Г. Ф. Прозорова**, К. А. Абзаева**, Е. А. Орхокова*, А. Э. Ржечицкий*, Г. В. Дмитриева*, С. С. Колесников*, А. С. Дамбинова***

**Иркутский государственный технический университет*
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 83

***Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН*
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 09.03.2010 г.
Принята в печать 15.09.2010 г.

Изучена реакция элементной серы с ПВХ в среде 1,2,4-трихлорбензола и в отсутствие растворителя при различных условиях. Получены полимеры черного цвета, содержащие 3.77–57.64% химически связанной серы и, по данным ИК-спектроскопии, включающие в макромолекулярную структуру группировки >C=C< и >C=S. Установлено, что дифракционные кривые ПВХ и продукта реакции с содержанием серы 7.82% почти совпадают, но при этом термостойкость последнего значительно выше, чем у исходного полимера. Показана перспектива практического использования продуктов реакции ПВХ с элементной серой.

Поливинилхлорид находит широкое применение в различных областях народного хозяйства. Многоцелевое использование ПВХ обусловлено его способностью переносить большие механические нагрузки, высокими диэлектрическими характеристиками и коррозионной стойкостью. В то же время ПВХ имеет очень высокую вязкость расплава и недостаточно устойчив при температурах переработки его в изделия. Выделяющийся при нагревании ПВХ хлористый водород катализирует дальнейший процесс разложения полимера. Температура размягчения ПВХ оказывается выше его температуры разложения, поэтому он практически не может быть переработан в чистом виде. Большинство материалов на основе ПВХ являются композиционными; в их состав обязательно вводят пластификаторы, облегчающие подвижность макромолекул, и стабилизаторы, роль которых заключается в связывании выделяющегося хлористого водорода и предотвращении развития процесса деструкции. Одна из главных проблем применения таких композиций – высокая токсичность стабилизаторов (соединения свинца, кадмия, бария). В этой связи повышение термостойкости ПВХ с сохранением его ценных свойств является актуальной задачей полимерной химии.

Предполагается, что сульфуризация ПВХ значительно повысит его термостойкость, но при этом основные эксплуатационно-технологические характеристики не будут утеряны.

Реакция элементной серы с низкомолекулярными алканами изучена достаточно подробно [1, 2]. Она протекает с образованием сульфидов и полисульфидов, которые распадаются на непредельные соединения, сероводород, сероуглерод и ароматические сернистые гетероциклы. Эту реакцию (взаимодействие серы с парафином и нефтяными маслами) с успехом используют для получения сероводорода [1, 2].

Взаимодействие серы с алкил- и алкенилбензолами, содержащими в боковой алифатической цепи атомы галогена, подводит к производным тиофена, бензотиофена, 1,2-дитиолентионов-3 и т.п. (реакция Воронкова) [3–5].

В то же время сведения относительно сульфуризации полимеров немногочисленны. Действие элементной серы на полиэтилен, полистирол и поли(5-винил-2-метилпиридин) впервые было изучено Б.А. Трофимовым с сотрудниками [6–8]. Максимальное содержание серы в этих полимерах достигает 80% (полиэтилен) и 67% (полистирол). Серосодержащий полиэтилен включает в себя конденсированные политиенотиофеновые и полинафтотиенотиофеновые блоки. При взаимодействии серы с полистиролом образуется в основном сшитый полимер, содержащий поли(4,5,6,7-тетратионо-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-2,3-диильные) фрагменты. При этом установлено, что использование серосодержащих

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-08-00418).

E-mail: shagl2@istu.edu (Шаглаева Нина Савельевна).

Взаимодействие серы с ПВХ в среде ТХБ (опыты 1–5) и без растворителя (опыты 6, 7)*

Опыт, №	Соотношение S : ПВХ, моль/осново-моль	Уменьшение массы реакционной смеси по окончании реакции, %	Найдено, %			
			C	H	S	Cl
1	1 : 1	68	45.0	5.13	3.77	44.71
2	2 : 1	40	44.0	4.90	2.32	49.56
3	1 : 1	52	52.93	3.48	21.08	16.31
4	2 : 1	74	46.45	5.57	7.82	40.36
5	3 : 1	86	46.79	4.62	7.0	35.16
6	1 : 2.3	91	35.85	1.23	57.64	1.86
7	1 : 10	93	42.73	1.17	47.99	0.62

* Температура реакции 213 (опыты 1–5), 210–230°C (опыт 6) и 300°C (опыт 7), продолжительность 3 (опыты 1, 2) и 6 ч (опыты 3–7).

полиэтилена и полистирола в качестве активного катодного материала литиевых источников тока обеспечивает многократное циклирование элементов с удельной разрядной емкостью до 320–340 мА ч/г.

В данной работе сделана попытка выявления особенностей взаимодействия ПВХ с элементной серой, а также свойств образующихся продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В реакции использовали промышленный ПВХ, полученный эмульсионной полимеризацией на Усолье-Сибирском объединении "Химпром". Этот ПВХ хорошо растворим в ДМФА, ДМСО, циклогексаноне (**ЦГ**), 1,2,4-трихлорбензоле (**ТХБ**) и имеет следующие характеристики: константа Фикентчера $K_Ф = 62–63$; $T_{разл} = 120°C$, удельная поверхность 1.81 $см^2/г$.

Взаимодействие серы с ПВХ осуществляли в среде ТХБ и в отсутствие растворителя. Процесс в растворителе проводили при интенсивном перемешивании в течение 3 или 6 ч при 213°C и разных мольных соотношениях S : ПВХ = 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1. При этой температуре сера и ПВХ полностью переходят в раствор. Реакцию порошкообразной смеси серы и ПВХ в отсутствие растворителя осуществляли при 300°C и мольных соотношениях ПВХ : S = 1 : 2.3 или 1 : 10.

В обоих случаях в течение первого часа происходит интенсивное выделение сероводорода и хлористого водорода. После этого газообразование прекращается. Условия реакции и выход конечного продукта (полимера), содержащего S и Cl, приведены в таблице.

Продукты осернения представляют собой порошки черного цвета, нерастворимые в органических растворителях.

Не вступившую в реакцию серу отмывали от полимера горячим бензолом в экстракторе Сокслета. После этого в очищенном полимере определяли содержание C, H, S и Cl (таблица).

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы "Thermo Finnigan" (Италия).

ИК-спектры сополимеров получали на спектрометре "Specord IR-75" в таблетках KBr и в вазелиновом масле, а также на спектрометре "Bruker IFS-25".

Кривые термогравиметрического анализа образцов снимали на дериватографе Q-1500 (МОМ, Венгрия), максимальная температура 850°C, скорость нагревания на воздухе 10 град/мин.

Дифракционные кривые снимали на установке XRD-7000 фирмы "Shimadzu" (Япония) в области углов рассеяния $2\theta = 0–70°$; фокусировку проводили по Брэггу–Брейкно.

Пленки получали на лабораторных вальцах. В качестве пластификатора использовали диоктифталат. Температура и время вальцевания 160–250°C и 10–30 мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении реакции серы с ПВХ при соотношении 1 : 1 и 2 : 1 моль серы/осново-моль ПВХ в кипящем ТХБ (213°C) в течение 3 ч содержание химически связанной серы в образовавшемся полимере составляло 3.8 и 2.3% (таблица, опыты 1 и 2). При проведении этого же процесса при равномольном соотношении серы и ПВХ в течение 6 ч количество химически связанной серы в осерненном полимере оказалось максимальным 21.1% (таблица, опыт 3). При этом в нем содержалось 16.3% хлора, тогда как в исходном ПВХ 56.8%.

В этих же условиях повышение соотношения S : ПВХ до 2 : 1 и 3 : 1 (таблица, опыты 4 и 5) приводит к уменьшению содержания серы в образовавшемся полимере до 7.8 и 7.0% соответственно.

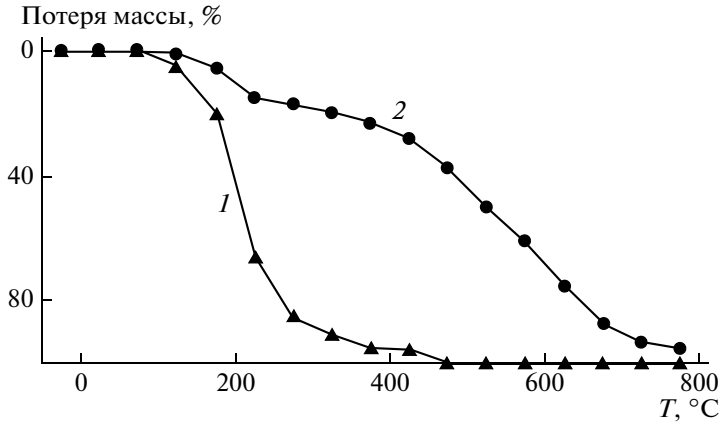


Рис. 1. Кривые потери массы: *1* – ПВХ и *2* – продукт взаимодействия ПВХ с серой (таблица, опыт 4).

При взаимодействии серы с ПВХ в отсутствие растворителя в течение 6 ч и мольном соотношении реагентов 2.3 : 1.0 (213°C) и 10 : 1 (300°C) процесс осернения протекает интенсивно (таблица, опыты 6 и 7). Содержание химически связанной серы в образовавшихся полимерах составляет 57.6 и 48.0%, хлора 1.9 и 0.6% соответственно.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что взаимодействие порошкообразной смеси серы с ПВХ позволяет получить полимер, содержащий 50–60% химически связанной серы и лишь 0.5–2% хлора.

В ИК-спектрах образовавшихся полимеров наблюдаются полосы поглощения при 1630–1650 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связей >C=C<. Появление этих полос обусловлено дегидрохлорированием винилхлоридных звеньев. Полоса 1120 $см^{-1}$ присуща валентным колебаниям тионной группы (C=S). Для всех исследуемых образцов наблюдаются полосы поглощения при 963, 1259 и 1427 $см^{-1}$, относящиеся к скелетным C–C, деформационным колебаниям C–H и деформационным колебаниям CH_2. В ИК-спектре образцов (таблица, опыты 1–5) обнаруживаются полосы поглощения интенсивности при 693 и 635 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний C–Cl и очень чувствительные к поворотноизомерной структуре макромолекулы. Отношение интенсивностей полос D_{635}/D_{693} (индекс синдиотактичности) служит мерой упорядоченности строения и степени кристалличности полимеров [6]. В спектрах полимеров, полученных в условиях опытов 6 и 7, полосы поглощения при 693 и 635 $см^{-1}$ отсутствуют.

Термостойкость осерненных продуктов реакции выше, чем у эмульсионного ПВХ (рис. 1). На это указывает как увеличение температуры начала разложения (на 30–40°C) и полного разложения осерненного ПВХ (до 700–800°C), так и понижение скорости деструкции последнего. На стадии основной потери массы у исследуемого образца скорость разложения значительно меньше, чем в случае ПВХ.

Дифракционная кривая исходного ПВХ имеет два аморфных гало при углах рассеяния 24°30′ и 39°30′ и группу кристаллических пиков над ними (рис. 2). По-видимому, обнаруженные рефлексы на рентгенограммах можно объяснить наличием синдиотактических участков в полимерной цепи: индекс синдиотактичности исследуемого ПВХ равен 1.3. Дифрактограммы исследуемого образца (таблица, опыт 4) и исходного ПВХ практически аналогичны (рис. 2, кривые *1* и *3* соответственно). Это означает, что структурные характеристики ПВХ в процессе сульфиризации не изменились. Известно, что кристаллический ПВХ обладает повышенной степенью синдиотактичности, о чем свидетельствует наличие интенсивной полосы 635 $см^{-1}$ и слабой полосы в области ~690 $см^{-1}$ [7], причем кристаллизоваться могут те макромолекулы ПВХ, в которых имеются синдиотактические участки, содержащие не менее 12 мономерных звеньев [8]. Увеличение степени кристалличности полимера наблюдается с понижением температуры полимеризации. Так, например, при температуре +50°C степень кристалличности ПВХ 13%, а при –60°C эта величина достигает 24% [7].

Увеличение содержания серы в продуктах реакции ПВХ с элементной серой от 7.82% (таблица, опыт 4) до 57.64% (таблица, опыт 6) приводит к значительным изменениям дифракционной кривой (рис. 2, кривая *2*). На дифрактограмме исследуемого осерненного ПВХ (таблица, опыт 6) площадь аморфного гало увеличивается примерно в 1.5 раза по сравнению с ПВХ. Пик при 39°30′, наблюдаемый в исходном полимере (рис. 2, кривая *1*), сместился у осерненного ПВХ (рис. 2, кривая *2*) в область 55° и сильно уширился. Хорошо разрешимый триплет в интервалах углов 17–24°30′ “сливается” в одиночную широкую полосу.

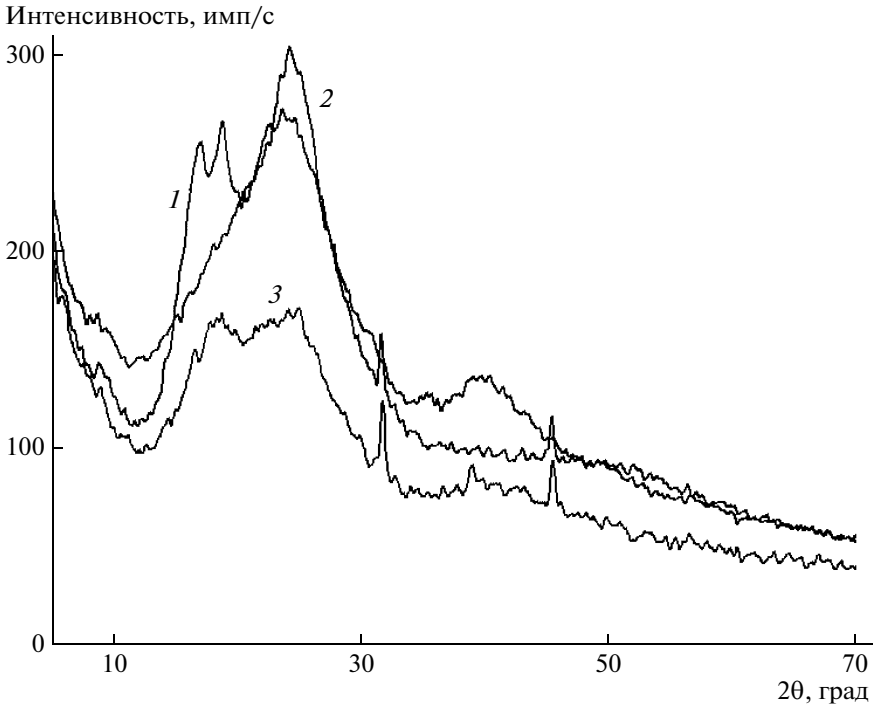


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПВХ (*1*) и продукта его взаимодействия с серой (*2*, *3*), содержащие 57.64 (*2*) и 7.82% S (*3*).

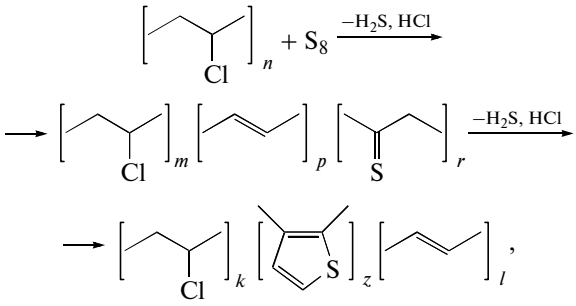
Такие изменения дифракционной картины свидетельствуют об увеличении степени аморфности образца по сравнению с исходным ПВХ.

Серосодержащие полимеры, полученные в условиях опыта 3 и 6, обладают электропроводностью порядка 10^{-9} См/см. Примечательно, что полимеры, полученные взаимодействием серы с полиэтиленом [9] и полистиролом [10], характеризуются аналогичными значениями электропроводности.

Из продуктов реакции ПВХ с элементной серой (таблица, опыты 1, 2, 4 и 5) методом вальцевания в присутствии диоктилфталата при 160–190°C получены черные прочные пленки. Смешивание образца, содержащего 57.64% серы, с диоктилфталатом или дибутилфталатом не приводит к образованию однородной смеси. Проведение реакции без растворителя (таблица, опыты 6 и 7) сопровождается глубокой сульфуризацией ПВХ: содержание хлора составляет всего 1.86 или 0.62%. Такой продукт реакции также не поддается вальцеванию.

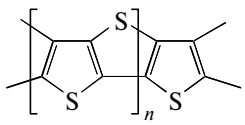
На основании литературных данных [9–11] и результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить следующие гипотетические пути химических превращений ПВХ.

На первых стадиях реакции полимера с элементной серой (см., например, опыт 4 в таблице, где рассчитанное и найденное содержание серы составляет 7.61 и 7.82% соответственно):



где $k = 5$, $z = 1$, $l = 1$.

В случае глубокой сульфуризации полимерная цепь состоит в основном из блоков поликонденсированного тиено[3,2-b]тиофена (см., например, опыт 6 в таблице, где рассчитанное и найденное содержание серы составляет 57.1 и 57.64% соответственно):



Таким образом, результаты исследования продукта реакции элементной серы и ПВХ свидетельствуют о повышении термостабильности хлорсодержащего полимера. Установлено, что ПВХ, содержащий 3.77–7.82% серы, не теряет своей способности к вальцеванию.

Синтезированные высокосернистые полимеры с сопряженными двойными связями и гетероциклами являются перспективными материалами для создания новых химических источников тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов А.С.* Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979.
2. *Voronkov M.G., Vyazankin N.S., Deryagina E.N., Nakhamanovich A.S., Usov V.A.* Reaction of Sulfur with Organic Compounds. New York; London: Consultants Bureau, 1987.
3. *Воронков М.Г., Дерягина Э.Н.* // Химия органических соединений серы / Под ред. Л. И. Беленького. М.: Химия, 1988. Т. 2. С. 56.
4. *Воронков М.Г., Дерягина Э.Н.* // Журн. орган. химии. 2001. Т. 71. № 12. С. 1941.
5. *Страдынь Я.П.* // Химия гетероцикл. соед. 1979. № 11. С. 1567.
6. *Шнелл Г.* // Химия и технология полимеров. 1967. № 5. С. 82.
7. Получение и свойства поливинилхлорида // Под ред. Е.Н. Зильбермана. М.: Химия, 1968.
8. *Hellwege K.-H., Johnsen U., Kockott D.* // Kolloidn. Z. Z. Polymere. 1964. V. 194. № 1. P. 5.
9. *Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Стоянов Е.С., Ковалев И.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 865.
10. *Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 245.
11. *Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В.* // Электрохим. энергетика. 2001. Т. 1. № 3. С. 26.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 634–641

НАНОКОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.56-121

ПРИЧИНЫ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ОТ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЗОЛЯ В РАСТВОРЕ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА[1]

© 2011 г. О. Е. Литманович, В. С. Татаринов, А. А. Литманович

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ))

125319 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 27.04.2010 г.
Принята в печать 22.11.2010 г.

Исследовано влияние разных бороводородных восстановителей (гидразинборана и борогидрида натрия) на размеры наночастиц меди в золях, полученных при 20°C путем восстановления ионов Cu (II) в разбавленных водных растворах высокомолекулярного поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата. При восстановлении гидразинбораном размер наночастиц не зависит от pH среды (3–14 нм в диаметре). Если восстановителем является борогидрид натрия, то переход от сильно кислой среды (pH 2.0) при синтезе золя к среде с pH 4.5–8.5 приводит к смещению распределения сформированных наночастиц по размерам в сторону большого диаметра (от 3–14 до 10–20 нм). Доказано, что при восстановлении ионов Cu (II) борогидридом натрия параллельно с ним протекает полимераналогичная реакция восстановления пиридиниевых циклов полимера. Модифицированный таким образом полимер – слабое полиоснование и поэтому протонирован в значительной степени по атомам азота только в сильно кислой среде. При повышении pH в интервале 4.5–8.5 положительный заряд цепей уменьшается. Связь размера наночастиц с изменением величины положительного заряда макромолекул обсуждается в рамках концепции псевдоматричного синтеза золей полимер-металлических нанокомпозитов.

Для получения высокодисперсных металлов в присутствии полимеров в качестве восстановителей широко используются бороводородные соединения (борогидрид натрия, гидразинборан) [1]. Они относятся к сильным восстановителям, и в растворах реакции образования металлических золей и дисперсий с их участием протекают с высокой скоростью.

К настоящему времени определились два основных направления контролируемого синтеза золей и дисперсий композитов полимер–металл, в которых используется восстановление органических или неорганических соединений металлов до нульвалентного металла. Одно из направлений – восстановление в своеобразных нанореакторах, роль которых чаще всего играют ядра мицелл, образуемых амфифильными диблок-сополимерами в селективных растворителях [2–6], или дендримеры [7, 8]. Ядра мицелл в неполярных органических растворителях связывают неорганические соли (ионы восстанавливаемого металла), а в водной среде – металлорганические соединения. Приближенный к равновесному (длительно устойчивый) размер образующихся коллоидных частиц в таких системах должен контролироваться степенью загрузки ядер мицелл исходными соединениями металла, а ширина распределения частиц по размерам – разбросом размерных характеристик таких нанореакторов.

Второе направление – синтез новой фазы (в частности, металлической) в истинных разбавленных растворах достаточно высокомолекулярных полимеров либо в короне мицелл, образуемых амфифильными диблок-сополимерами [9, 10]. Лежащая в основе этого направления теоретическая концепция термодинамического контроля макромолекулами роста частиц и его прекращения при достижении определенного размера частицы (псевдоматричного синтеза) [11] позволяет решать задачи прогнозирования размерных характеристик наночастиц в заданных условиях получения или хранения (эксплуатации) золей металла [9].

Свойства (в частности, каталитические) золей и дисперсий металлов, полученных восстановлением как в нанореакторах, так и в истинных растворах полимеров, зависят не только от размерных характеристик наночастиц металла, но и от природы полимера, стабилизирующего частицы [12–15]. Однако вопрос о влиянии природы восстановителя (а, следовательно, и скорости реакции образования золя при прочих равных услови-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00213).

E-mail: litm.olga@yandex.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

ях) на размерные характеристики наночастиц, образующихся в присутствии полимеров, до сих пор является предметом дискуссий. Кроме того, практически не рассматривается возможность влияния восстановителя на химическое строение полимера в условиях синтеза золей и дисперсий.

Теоретическая концепция псевдоматричных процессов формирования новой фазы в растворе полимера [11] подразумевает, что скорость нековалентного (адсорбционного) взаимодействия макромолекул с наночастицами в процессе их роста не меньше, чем скорость роста частиц. Только в этом случае макромолекулы успевают узнать и стабилизировать все растущие в их присутствии частицы после того, как их размер достигает определенной величины (площади поверхности), образуя термодинамически устойчивый в данных условиях комплекс макромолекула–наночастица. Результатом псевдоматричного механизма формирования золей являются узкие распределения по размерам наночастиц новой фазы.

В случае золей металлов такой механизм реализуется, если при синтезе золя выполняются следующие условия: длина цепей полимера превышает некоторую критическую; макромолекулы находятся в большом избытке по отношению к частицам; дисперсионная среда является не очень хорошим растворителем для растворенного полимера [9, 16–20].

Многочисленные экспериментальные данные [13, 16, 17, 21–24] свидетельствуют о том, что высокая скорость реакции образования золей разных металлов (не только благородных, но и меди, никеля) в водных, водно-органических и водно-солевых растворах высокомолекулярных полимеров при использовании бороводородных восстановителей не является препятствием для реализации псевдоматричного механизма формирования наночастиц новой фазы.

Из сказанного следует, что размер наночастиц металла в золях, полученных с использованием разных восстановителей, при прочих равных условиях практически не должен различаться, если реализуется псевдоматричный механизм формирования наночастиц в растворе полимера. Но, с другой стороны, жесткие восстановители могут взаимодействовать с полимером в процессе синтеза золей металла, если в полимере есть способные к восстановлению в таких условиях функциональные группы. Очевидно, что изменение химического строения полимера под действием восстановителя не может не повлиять на размерные характеристики частиц, свойства золя либо на саму возможность получения устойчивого золя.

Как правило, сведения о возможности таких побочных реакций в работах не приводятся, хотя известно, например, что борогидрид натрия способен восстанавливать низкомолекулярные соли пиридиния в относительно мягких условиях [25].

Цель настоящей работы – сравнить влияние борогидрида натрия и гидразинборана как восстановителей ионов меди на размерные характеристики наночастиц металла в золях, полученных при 20°C в разбавленном водном растворе полимерной соли пиридиния (поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата) в широком интервале pH, сопоставить влияние данных восстановителей на химическое строение полимера и установить причины наблюдаемых закономерностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пятиводный сульфат меди (II) (х.ч.), борогидрид натрия (**БГН**) (х.ч.), гидразинборан (**ГБ**) с температурой плавления 61°C [26] использовали без дополнительной очистки. Растворы HCl, H_2SO_4 и NaOH готовили из стандарт-титров. Катионный полиэлектролит поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат (далее – поликатион) с $M_w = 2.5 \times 10^6$ и степенью кватернизации, близкой к 100%, выпускаемый в г. Волжском на Научно-производственном объединении "КФ", очистке не подвергали.

Абсолютная концентрация ионов меди и восстановителя в реакционных системах 0.005 и 0.015 моль/л соответственно, концентрация поликатиона 0.005 осново-моль/л.

Суммарные уравнения окислительно-восстановительных реакций образования нульвалентной меди при выбранном соотношении окислителя и восстановителя можно представить в таком виде:

$$3NaBH_4 + CuSO_4 + 9H_2O = Cu + 11H_2 + 2H_3BO_3 + NaH_2BO_3 + Na_2SO_4$$

$$3N_2H_4BH_3 + CuSO_4 + 11H_2O = Cu + 8H_2 + N_2 + 3H_3BO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4OH$$

Если исходный pH раствора полимера и соли меди 4.5–4.8 (собственный pH), то после добавления свежеприготовленного раствора восстановителя pH сначала понижается, а затем растет, достигая к концу реакции 7.2–7.5 в случае восстановления гидразинбораном (рис. 1, кривая *1*) [27] и 8.0–8.7 – при восстановлении борогидридом натрия (рис. 1, кривая *2*). Значения pH золей по окончании реакции хорошо соответствуют указанным в уравнениях реакции продуктам.

Выделение азота при восстановлении гидразинбораном равносильно протеканию реакции в инертной атмосфере, и в образующихся в этом случае золях медь находится в нульвалентном состоянии [28]. Для создания аналогичных условий при восстановлении борогидридом натрия раствор перед добавлением восстановителя продува-

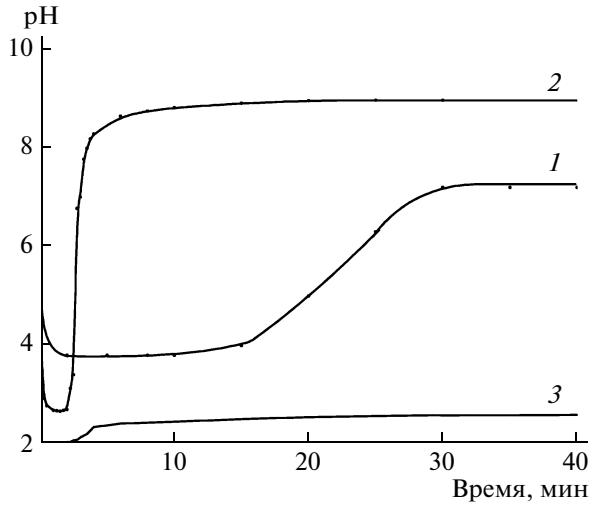


Рис. 1. Изменение pH реакционной среды при восстановлении ионов меди в водном растворе катионного полиэлектролита гидразинбораном (*1*), борогидридом натрия (*2*) и в солянокислом растворе при восстановлении борогидридом натрия (*3*).

ли в течение 1 ч азотом. В работе [13] показано, что при подобной методике медь в полученных золях также находится в нульвалентном состоянии. Эти золи имеют характерную темно-коричневую окраску, хотя ее интенсивность может зависеть от pH в процессе восстановления (в то же время известно, что тонкая дисперсия оксида Cu (I) окрашена в желтый цвет, а дисперсия хлорида Cu (I) практически бесцветна [25, 29, 30]).

На рис. 1 видно, что скорость повышения pH в реакции с БГН значительно выше, чем с ГБ. Расчет (с учетом произведения растворимости гидроксида $Cu(OH)_2$ [31]) показывает, что при использованной концентрации ионов меди образование нерастворимого гидроксида начинается при pH ~ 6. Чтобы затормозить резкий рост pH на ранней стадии реакции, пока концентрация ионов меди относительно велика, восстановитель БГН добавляли к раствору полимера и окислителя (соли меди) по каплям в течение ~3 мин. При восстановлении гидразинбораном добавляли, как и ранее [27], сразу весь рассчитанный объем раствора восстановителя.

Для поддержания pH в ходе реакции на уровне ниже 3.0 реакцию получения золя проводили при избытке HCl или H_2SO_4 в реакционной среде. Экспериментально установлено, что если pH исходного раствора не превышает 2.0, то к концу реакции он увеличивается максимум до 2.5 (рис. 1, кривая *3*). Продуктами реакции в дисперсионной среде золя при этом являются борная кислота, а также сульфат и хлорид натрия (в случае БГН) или сульфат, хлорид и гидроксид аммония (в случае ГБ [27]).

Простой расчет показывает, что независимо от конечного pH в золях суммарная концентрация посторонних низкомолекулярных ионов в дисперсионной среде, определяющая ее ионную силу, по окончании реакции не превышает 0.035 моль/л.

Дисперсную фазу золей и размер наночастиц меди исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп с цифровой фотокамерой JEM-1011 и увеличением до 3×10^5). Чтобы получить гистограммы численного распределения наночастиц по размерам, микрофотографии дополнительно увеличивали и измеряли диаметр 400–600 частиц в каждом образце золя. Ошибка в определении диаметра не превышала ±0.5 нм.

Взаимодействие восстановителя БГН и катионного полиэлектролита (при pH 2 и pH 4.8–9.0), взятых в том же мольном соотношении, при котором получали золи меди, исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии и вискозиметрии.

Концентрацию пиридиниевых звеньев поликатионов в исходных растворах и после обработки поликатиона борогидридом натрия определяли методом электронной спектроскопии в УФ-области (спектрофотометр “Specord M-40” (“Carl Zeiss”), мольный коэффициент экстинкции пиридиниевых звеньев поликатиона при $\lambda = 274$ нм равен 5250 л/моль см). В видимой области этим методом находили концентрацию акваионов меди в исходных растворах (мольный коэффициент экстинкции при $\lambda = 830$ нм равен 11 л/моль см).

ИК-спектры исходного и обработанного борогидридом натрия катионного полиэлектролита регистрировали на спектрофотометре “Specord M-80” (“Carl Zeiss”) в области волновых чисел 200–4000 $см^{-1}$. Образцы готовили на подложке KRS-5 в виде пленок из раствора поликатиона и раствора смеси поликатиона и БГН с тем же временем выдержки, что при синтезе золя. Пленки сушили при 20°C.

Для измерения pH и титрования солянокислых растворов исходного и обработанного борогидридом натрия поликатиона использовали pH-метр фирмы “Аквилон” (Россия) с комбинированным электродом и ошибкой измерения ±0.02 единицы pH.

Методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, 20°C) исследовали зависимости приведенной вязкости растворов исходного и обработанного борогидридом натрия поликатиона от pH. Для этого вискозиметрические измерения проводили в ходе титрования солянокислых растворов полимеров (pH 2) раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, полученных в растворе катионного полиэлектролита путем восстановления ионов меди гидразинбораном в широком интервале pH (2.0–7.5), путем восстановления борогидридом натрия при pH 2 и в интервале pH 4.5–8.5. Во всех золях распределение наночастиц по размерам является узким, что свидетельствует о реализации псевдоматричного механизма формирования новой фазы [9, 11]. Видно также, что размер наночастиц в золях, полученных при pH 2, практически одинаков (3–14 нм в диаметре, рис. 2а, 2б), т.е. не зависит от природы восстановителя. Однако в случае восстановления БГН переход от сильно кислой среды к среде с pH 4.5–8.5 в процессе синтеза золя приводит к смещению распределения полученных частиц по размерам в сторону больших диаметров (10–20 нм) и увеличению среднеквадратичного диаметра $D_{ср}$ от 7.2 до 16.3 нм (рис. 2б, 2в).

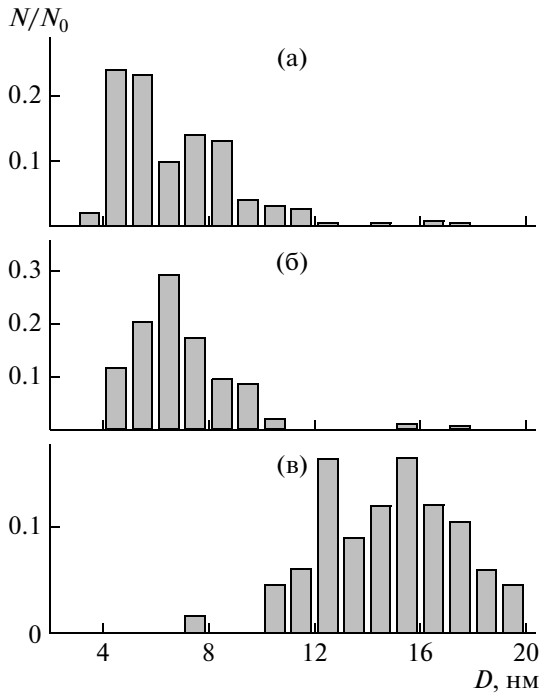


Рис. 2. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, полученных в растворе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата путем восстановления ионов меди гидразинбораном в широком интервале pH (а) и борогидридом натрия при pH 2.0 (б) и 4.5–8.5 (в).

В рамках теоретической концепции псевдоматричных процессов увеличение $D_{ср}$ сформированных наночастиц указывает на понижение устойчивости комплекса макромолекула–наночастица. При одинаковой температуре, характере дисперсионной среды (концентрации в ней посторонних низкомолекулярных веществ – примесей продуктов разложения БГН в рассматриваемом случае) такой эффект обычно наблюдается, если для стабилизации золя используется более слабая как комплексообразователь с наночастицами полимерная псевдоматрица.

Хорошо известно, что при взаимодействии заряженных полужестких макромолекул с противоположно заряженными наночастицами устойчивость комплексов и конформация связанных с поверхностью наночастиц полиионов чувствительны к факторам, влияющим на величину заряда как частиц, так и макромолекул [32, 33]. Ранее было установлено [24, 34], что если роль полимерной псевдоматрицы при синтезе золя меди играет данный катионный полиэлектролит дифильного строения, то к эффекту смещения распределения по размерам наночастиц меди в сторону больших размеров приводит замена практически бессолевой водной среды на раствор с повышенной концентрацией низкомолекулярной соли. Было показано, что причиной такого эффекта является ослабление кулоновских взаимодействий поликатионов с отрицательно заряжающейся по ходу реакции поверхностью наночастиц меди, и уменьшение их относительной роли в стабилизации частиц при повышении ионной силы среды.

В рассматриваемой системе к смещению распределения в сторону более крупных наночастиц (при восстановлении борогидридом натрия) приводит повышение pH среды. Проанализируем известные данные о возможности влияния pH на заряд либо наночастиц меди, либо макромолекул данного полиэлектролита. В работе [34] методом электрофореза золей меди, стабилизированных неионогенным полимером поли-N-винилпирролидоном, установлено, что только ионы Cu^{2+} являются потенциалопределяющими для наночастиц меди, образующихся при восстановлении свободных (аквакомплексных) ионов меди в водном растворе полимера. Варьирование их концентрации в дисперсионной среде золя в пределах, соответствующих началу и окончанию реакции образования золя (обычно 0.01–0.0003 моль/л), показало отсутствие заряда на поверхности наночастиц меди в начале реакции, т.е. при небольшой их конверсии. Ближе к концу и по окончании реакции получения золя на поверхности наночастиц меди появляется небольшой отрицательный заряд (это возможно, если концентрация ионов меди оказывается ниже концентрации нулевого заряда на поверхности для наночастиц меди диаметром 3–15 нм [11, 35]).

Другие причины появления отрицательного заряда на поверхности наночастиц меди можно исключить, поскольку все низкомолекулярные продукты распада избытка бороводородных восстановителей (в частности, бораты) не являются

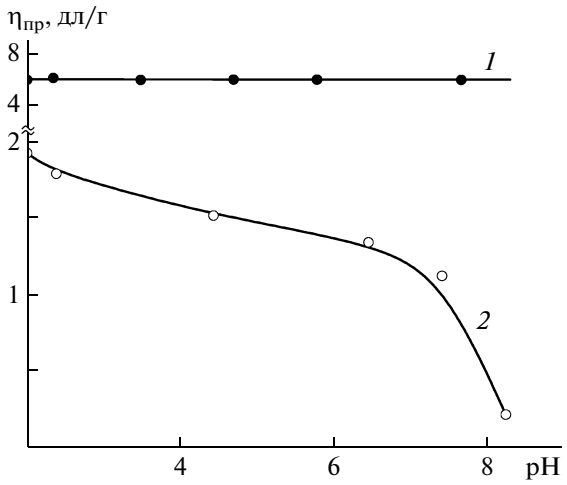


Рис. 3. Зависимость от pH приведенной вязкости растворов катионного полиэлектролита до (*1*) и после его реакции с борогидридом натрия (*2*).

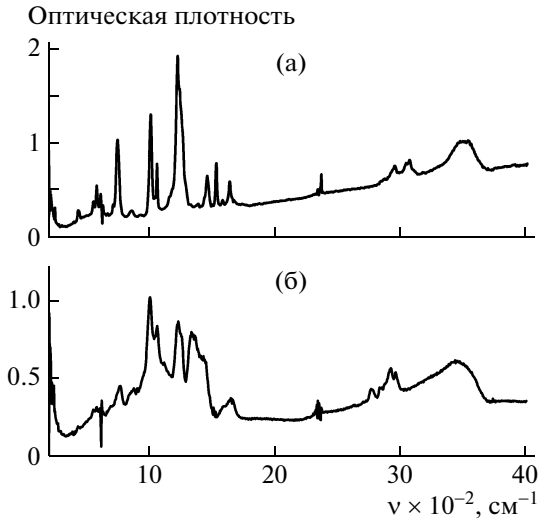


Рис. 4. ИК-спектры пленок из раствора исходного полиэлектролита (а) и раствора его смеси с борогидридом натрия (б) через 1 ч после смешения при 20°C.

потенциалопределяющими [15, 34]. Это доказано независимостью наличия, знака и плотности поверхностного заряда частиц меди, т.е. поведения золей при электрофорезе, от концентрации посторонних низкомолекулярных ионов (продуктов разложения избытка восстановителя), а также от концентрации ионов H^+ (pH) в дисперсионной среде золя. Следовательно, только ионы Cu^{2+} играют роль потенциалопределяющих при формировании золей меди в растворах ее простых (не комплексных) солей.

Изменение pH не должно влиять и на величину заряда макромолекул данного катионного полиэлектролита, поскольку он является солью сильного полимерного основания и сильной низкомолекулярной кислоты. Проверить это можно, измеряя приведенную вязкость раствора поликатиона при разных pH. Она остается постоянной в широком интервале pH (рис. 3, прямая *1*), что указывает на постоянство заряда цепей поликатиона.

Логичным следствием сказанного выше должна быть независимость от pH размера наночастиц меди, полученных в растворе поликатиона с любым восстановителем, когда реализуется псевдоматричный механизм формирования золей (результаты для ГБ это подтверждают – рис. 2а, 2б).

Таким образом, очевидно, что влияние pH на размер наночастиц металла, сформированных в растворе поликатиона при восстановлении БГН, может быть связано только с действием восстановителя на полимерную псевдоматрицу – поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат, тем более, что для низкомолекулярных солей пиридиния реакция с БГН возможна [25].

На рис. 4 приведены ИК-спектры пленки исходного поликатиона и пленки из раствора смеси поликатиона и БГН. В области волновых чисел 1000–1250 $см^{-1}$ (наиболее интенсивные полосы метилсерной кислоты и ее солей, т.е. метилсульфат-анионов [36]) спектры исходного и обработанного БГН поликатиона практически одинаковы. В спектрах обеих пленок присутствует также широкая полоса при 3500 $см^{-1}$ (связанная с наличием влаги). В спектрах обработанного БГН поликатиона (рис. 4б) есть дополнительная интенсивная полоса поглощения при 1350 $см^{-1}$, которая обусловлена продуктами разложения избытка БГН (борной кислотой или анионами ее кислых солей) и соответствует валентным колебаниям связей B–O [36].

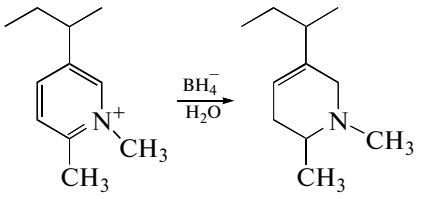
Основные изменения в ИК-спектре связаны с превращением пиридиниевых циклов в поликатионе. Видно, что при действии БГН на поликатион исчезают три узкие полосы, отвечающие колебаниям ароматического пиридиниевого кольца (1650, 1580 и 1520 $см^{-1}$) и полосы валентных колебаний C–H в ароматическом кольце (3030, 3080 $см^{-1}$) [36, 37].

При этом в области валентных колебаний C–H появляется полоса при 2800 $см^{-1}$ (рис. 4б), которая соответствует колебаниям C–H метильной группы, связанной с третичным атомом азота CH_3–N< (в исходном поликатионе атом азота в цикле является четвертичным – кватернизованным, и такая полоса отсутствует) [38]. Вместо узких полос колебаний пиридиниевого кольца в спектре обработанного БГН полимера (рис. 4б) наблюдается относительно более широкая полоса при 1670 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям изолированных тризамещенных двойных свя-

зей $CHR{=}CR_1R_2$, где R, R_1, R_2 – углеводородные заместители [36, 38].

Эти результаты убедительно доказывают факт восстановления пиридиниевых циклов в исходном поликатионе под действием БГН и появление в циклах модифицированного поликатиона третичных атомов азота и изолированных двойных связей C=C.

Схему реакции, объясняющую ИК-спектр продукта полимераналогичного превращения исходного катионного полиэлектролита под действием БГН (рис. 4б), можно представить так:



Образующийся полимерный продукт представляет собой поли-1,2-диметил-5-винил-1,2,3,6-тетрагидропиридин (в виде примеси могут присутствовать также 1,2- и 1,4-дигидропиридиновые звенья, так как в диенах валентные колебания сопряженных связей C=C–C=C отвечают меньшей частоте 1600 $см^{-1}$ [36, 38], и в спектре на рис. 4б есть такое плечо на фоне полосы 1670 $см^{-1}$).

Метод УФ-спектроскопии позволяет количественно определить степень конверсии пиридиниевых звеньев поликатиона в реакции с БГН. Спустя 1 ч после смешения их растворов оптическая плотность полосы поглощения пиридиниевых циклов ($\lambda = 274$ нм) при концентрации полимера в анализируемом растворе 1.25×10^{-4} осново-моль/л составляет всего 0.085. В растворе исходного поликатиона той же концентрации оптическая плотность равна 0.650. Следовательно, конверсия пиридиниевых циклов поликатиона в реакции с БГН равна 87%.

Исследование свойств раствора модифицированного полимера подтверждает, что он является слабым полиоснованием. На рис. 5 приведены результаты потенциометрического титрования раствором NaOH солянокислого раствора смеси поликатиона и БГН после протекания в нем реакции восстановления. В титруемом растворе присутствуют по сути две слабые кислоты. При pH 2 это соль слабого полиоснования (протонированные группы $>N^+H{-}CH_3$ в модифицированном полимере) и борная кислота H_3BO_3.

На рис. 5а видно, что после нейтрализации HCl обе слабые кислоты (полимерная и низкомолекулярная на первой ступени нейтрализации) титруются вместе в области pH 4.5–10.3, поэтому на рис. 5б представлена зависимость показателя кислотной константы диссоциации $pK_a = pH - lg[\alpha/(1 - \alpha)]$ от общей степени нейтрализации

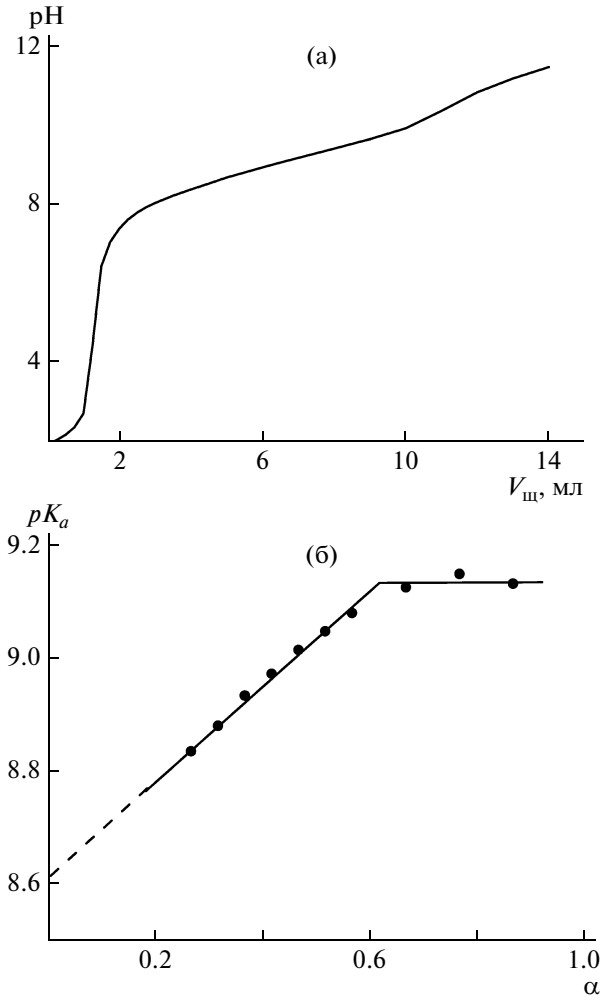


Рис. 5. Кривая титрования 0.08 М раствором NaOH солянокислого раствора смеси катионного полиэлектролита с борогидридом натрия после реакции восстановления (а) и рассчитанная из нее зависимость pK_a от общей степени нейтрализации α (б). Пояснения в тексте.

α присутствующих в растворе слабых кислот. Видно, что зависимость состоит из двух участков – наклонного при малых степенях нейтрализации и практически горизонтального – при больших. При этом значение pK_a на горизонтальном участке практически точно совпадает с $pK_{a(1)} = 9.15$ для очень слабой борной кислоты [31].

Наличие начального наклонного участка соответствует преимущественной нейтрализации слабой полимерной кислоты и показывает, что при малой общей степени нейтрализации она ведет себя как более сильная по сравнению с борной. По мере увеличения степени нейтрализации pK_a поликислоты растет, приближаясь к величине, характерной для низкомолекулярной кислоты.

На рис. 3 (кривая *2*) показано влияние pH на приведенную вязкость раствора модифицирован-

ного полимера. Если для исходного катионного полиэлектролита, заряд цепей которого не зависит от pH, приведенная вязкость также не зависит от pH (прямая *1*), то в изменении приведенной вязкости модифицированного полимера (слабого полиоснования) отчетливо проявляется эффект увеличения размера клубков при их заряжении с понижением pH. При pH ~ 10, т.е. при отсутствии заряда на цепях, модифицированный полимер теряет растворимость (система мутнеет).

Итак, продуктом полимераналогичной реакции восстановления борогидридом натрия пиридиниевых циклов в поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфате является слабое полиоснование с третичными аминогруппами в циклах. По этой причине только в достаточно кислой среде (pH 2.0–2.5) положительный заряд его цепей сравним по величине с зарядом цепей исходного поликатиона. Значительная линейная плотность положительного заряда цепей обоих поликатионов при pH 2 приводит к независимости размера наночастиц меди, полученных при pH 2 в растворах исходного поликатиона (с ГБ) и модифицированного поликатиона (с БГН), от природы восстановителя (рис. 2а, 2б).

В интервале pH 4.5–8.5 с ростом pH в процессе синтеза золя с борогидридом натрия положительный заряд модифицированных макромолекул уменьшается. Это приводит к понижению устойчивости их комплекса с наночастицами меди из-за уменьшения вклада электростатических взаимодействий в стабилизацию частиц [9, 34]. В случае поликатионов дифильного строения основную роль в стабилизации наночастиц меди начинают играть более слабые (в расчете на единицу площади поверхности или на звено полимера) ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Закономерным следствием более слабого взаимодействия полимерной псевдоматрицы с наночастицами меди в процессе синтеза золя является увеличение среднеквадратичного диаметра частиц при их узком распределении по размерам [9 , 11], что хорошо согласуется с данными, представленными на рис. 2в.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют об универсальности и плодотворности концепции псевдоматричного механизма формирования металлических золей в разбавленных растворах высокомолекулярных полимеров и получении дисперсий нанокомпозитов с заданными размерными характеристиками частиц. Опираясь на нее, оказалось возможным предположить и экспериментально подтвердить протекание не известного ранее процесса химической модификации полимера под действием известного реагента, широко используемого для получения полимер-металлических нанокомпозитов. Результаты работы могут быть полезны исследователям, использующим жесткие восстановители для получения наночастиц металлов, стабилизированных полимерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. *Bronstein L.V., Linton S., Karlinsey R., Svergun D.I., Kozin M., Khotina I.A., Werner-Zwanziger J.* // Am. Chem. Soc. Langmuir. 2003. V. 19. P. 7071.
3. *Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 542.
4. *Mayer A.B.R., Mark E.J.* // Colloid Polym. Sci. 1997. V. 275. P. 333.
5. *Qi L., Colfen H., Antonietti M.* // Nanoletters. 2001. V. 1. № 2. P. 61.
6. *Rabelo B., Lima E.C.D., Reis A.C., Nunes W.C., Novak M.A., Garg V.K., Oliveira A.C., Morais P.C.* // Nanoletters. 2001. V. 1. № 2. P. 105.
7. *Yeung I.K., Crooks R.M.* // Nanoletters. 2001. V. 1. № 1. P. 14.
8. *Garamus V.M., Maksimova T., Richtering W., Aymonier C., Thomann R., Antonietti L., Mecking S.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 7893.
9. *Литманович О.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1370.
10. *Остаева Г.Ю., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 4. С. 720.
11. *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.
12. *Seregina M., Bronstein L., Platonova O., Valetsky P., Harman J., Wenz E., Antonietty M.* // Chem. Mater. 1997. № 9. P. 923.
13. *Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 381.
14. *Hirai H., Yakura N., Seta Y., Hodoshima S.* // React. Func. Polym. 1998. V. 37. P. 121.
15. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 476.
16. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
17. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 684.
18. *Литманович О.Е., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
19. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
20. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1374.
21. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1875.
22. *Hirai H., Toshima N.* Tailored Metal Catalysts / Ed. by Y. Iwasawa . Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986. P. 87.
23. *Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
24. *Литманович О.Е., Литманович А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 674.

25. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3.
26. *Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С.* Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.
27. *Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Писов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
28. *Литманович О.Е., Литманович А.А, Писов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1506.
29. Химическая энциклопедия /Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
30. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966.
31. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
32. *Netz R.R., Joanny J.-F.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 9026.
33. *Ермакова Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
34. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Писов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
35. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Писов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 6. С. 1066.
36. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
37. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
38. *Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В.* Физические методы определения строения органических молекул. Л.: ЛГУ, 1976.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 642–656

ТЕОРИЯ

УДК 541.64:547.538.141

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА. ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ СИСТЕМЫ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

© 2011 г. М. Хаддаж*, Г. И. Литвиненко, И. А. Грицкова***

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*
117571 Москва, пр. Вернадского, 86
*** Федеральное государственное унитарное предприятие*
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.
Принята в печать 30.10.2010 г.

Предложена математическая модель эмульсионной полимеризации, учитывающая возможность образования полимерно-мономерных частиц из микрокапель мономера. Показано, что теоретически рассчитанные скорость полимеризации, концентрация полимерно-мономерных частиц и их распределение по размерам определяются начальным состоянием исходной эмульсионной системы (монодисперсная или бидисперсная система микрокапель).

ВВЕДЕНИЕ

Зарождение частиц в эмульсионной полимеризации является наиболее важной стадией процесса, которое влияет на кинетику полимеризации. Одновременно механизм этого процесса и прогнозирование числа и размера частиц остаются наиболее дискуссионными аспектами в эмульсионной полимеризации.

Ранние модели эмульсионной полимеризации основывались на мицеллярном механизме образования ПМЧ при эмульсионной полимеризации для малорастворимых в воде мономеров в присутствии ионогенного эмульгатора и водорастворимого инициатора, который был предложен W.D. Harkins и А.И. Юрженко [1–6]. W.V. Smith и R.H. Ewart [7] были первыми, кто количественно выразил гипотезу Харкинса–Юрженко и вывели эмпирическое выражение для числа частиц. Они показали, что число частиц зависит от концентрации эмульгатора в степени 0.6 и от концентрации инициатора в степени 0.4; устойчивость частиц определяется типом эмульгатора, количеством ПАВ и ионной силой дисперсионной среды [8].

В 70-е годы XX века модифицированные версии уравнения Смита–Эварта для других мономеров были предложены J.L. Gardon [9], M. Harada [10] и др. При этом рассматривались две разные теории, описывающие абсорбцию радикалов мицеллами или частицами. По одной из них, этот процесс является диффузионным [8], а по другой – отражает только коллизию (соударение) радикалов с мицеллами или частицами [9].

Другой механизм образования частиц выдвинули F.K. Hansen, J. Ugelstad [11], W.J. Priest [12], R.M. Fitch и C.H. Tsai [13]. Согласно этому механизму, олигомерные радикалы, достигшие критической длины, выходят в водную фазу и образуют новые ПМЧ; это так называемая теория гомогенной нуклеации частиц. В последние годы она получила дальнейшее развитие в работах K. Tauer с соавторами [14, 15].

Попытка количественно описать влияние длины цепи радикала, размера частиц и плотности поверхностного заряда на скорость десорбции радикала была сделана F.K. Hansen и J. Ugelstad [11, 16]. Они предложили концепцию обратимости/необратимости абсорбции, в которой допускается многократный выход радикала из частиц пока не произойдет его необратимая абсорбция в ПМЧ. В свою очередь, R.M. Fitch и C.H. Tsai [13] были пионерами в создании количественной модели для определения скорости полимеризации по гомогенному механизму зарождения частиц, которая предполагала, что радикал перемещается на определенную дистанцию в водной фазе до того, как превращается в первичную частицу.

E-mail: mishal@fromru.com (Хаддаж Мишаль Хаддаж).

Описанные в литературе модели зарождения латексных частиц были обобщены в работе [17]. Это модели "ударный процесс" [13] и "диффузионный процесс" [11, 16], "диффузионная/растущая" модель (I.A. Maxwell с соавторами [18]), "ударная/эмпирическая" модель (E.P. Dougherty [19] и A. Penlidis с соавторами [3]), модели "поверхностное покрытие" (В.И. Елисеева, А.В.Зуйков [20]) и "коллоидная" (I.A. Penboss с соавторами [21]).

Авторы работы [22] считают, что в исходной эмульсии мономера кроме мицелл ПАВ содержатся микрокапли мономера размером 50–150 нм, которые образуются за счет дробления капель мономера при инициировании полимеризации и в результате массопереноса эмульгатора на границе раздела фаз мономер–вода. Было показано, что соотношение между числом мицелл и капель микроэмульсии в системе зависит как от вида ПАВ, так и от способа введения его в систему [23]. Количество микрокапель влияет на характер распределения частиц по размерам и на ММР полимера. По утверждению авторов, ПМЧ образуются как из мицелл, так и из капель микроэмульсии.

Моделированию эмульсионной полимеризации стирола посвящено много работ, в которых рассматривается зависимость кинетики процесса от концентрации эмульгатора и инициатора [24], распределения частиц по размерам [3, 25, 26], ММР [27–30], проведено полное моделирование кинетических характеристик процесса [10, 24, 31–37], но все они основаны на качественной теории Харкинса–Юрженко и не учитывают участие микрокапель в образовании ПМЧ.

Согласно классической теории Смита–Эварта [8], процесс полимеризации протекает в три стадии. На первой стадии из мицелл эмульгатора (диаметр до 50 нм), при попадании в них радикалов из водной фазы, образуются ПМЧ. После исчерпания мицелл наступает вторая, стационарная стадия, когда новых частиц не образуется, а имеющиеся увеличиваются в размерах за счет поступления мономера из макрокапель (диаметр несколько микрон), являющихся резервуаром мономера для растущих ПМЧ. Полимеризация в каплях также имеет место, но вследствие того, что их суммарная поверхность много меньше суммарной поверхности ПМЧ, основная часть радикалов попадает в ПМЧ, и в результате доля полимера, образованного в макрокаплях, составляет 1–2%. На второй стадии объемная доля мономера ϕ в ПМЧ будет постоянной и равной термодинамически равновесному значению ϕ_M, определяемому из равенства [38]

$$\ln \phi_M + (1 - \phi_M) + \chi(1 - \phi_M)^2 + \frac{2\sigma\nu_M}{RTr} = 0, \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела ПМЧ–вода, χ – параметр неидеальности раствора [39], ν_M – мольный объем мономера, r – радиус частицы.

Вторая стадия заканчивается по исчерпании макрокапель, после чего начинается заключительная третья стадия полимеризации. На этой стадии размер ПМЧ несколько уменьшается из-за контракции (разности плотностей мономера и полимера).

Теория Смита–Эварта описывает зависимости скорости эмульсионной полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора для полимеризации многих неполярных мономеров в присутствии ионогенных нерастворимых в мономере мицеллообразующих эмульгаторов.

Наиболее общий подход к количественному описанию эмульсионной полимеризации изложен в работах W.H. Ray [1]. Модель Рэя основана на мицеллярной теории образования ПМЧ с дополнительным учетом гомогенной нуклеации. Однако уравнения этой модели справедливы лишь для частиц, в которых среднее число растущих радикалов $\bar{i}$ много больше единицы, что не применимо для типичных эмульсионных систем, где $\bar{i}$ порядка единицы.

В данной работе сделана попытка разработать математическую модель эмульсионной полимеризации для малорастворимого в воде мономера (стирола) с учетом того, что в исходной эмульсии присутствуют микрокапли, которые участвуют в образовании ПМЧ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе при построении математической модели используется подход Рэя, но дополнительно учитывается возможность образования ПМЧ из микрокапель. Расчеты проведены в пренебрежении гомогенной нуклеацией, полимеризацией в макрокаплях эмульсии, а также десорбцией радикала из ПМЧ. Для полимеризации плохо растворимых в воде мономеров, таких как стирол, и в присутствии достаточно высокого количества эмульгатора эти предположения, на наш взгляд, вполне оправданы.

Введем следующие обозначения: концентрация ПМЧ объема ν с объемной долей ϕ мономера в них, содержащих i растущих радикалов, в момент времени $t - f_i(\nu, \phi, t)$; полная концентрация

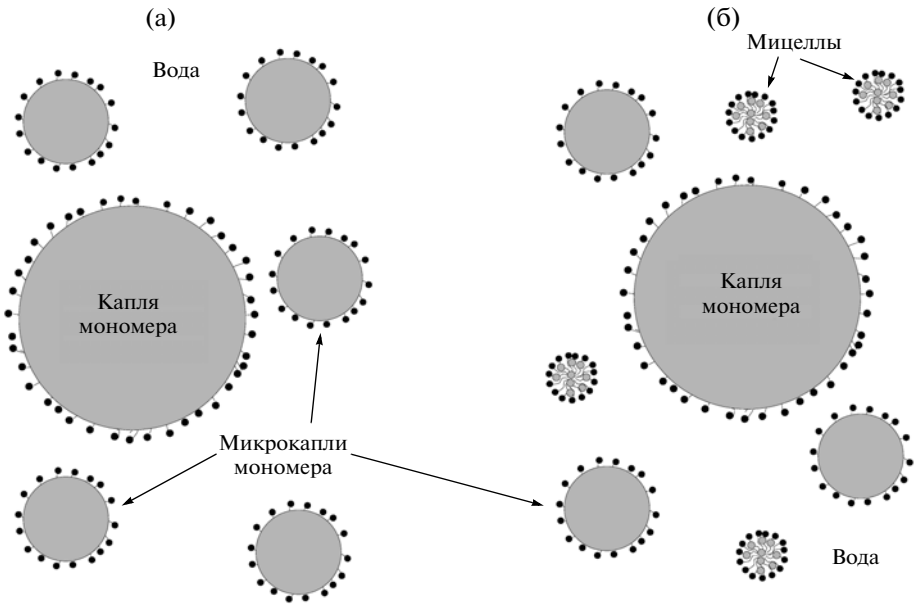


Рис. 1. Монодисперсная (а) и бидисперсная (б) исходная система микрокапель.

ПМЧ в системе выражается через $f_i(\nu, \phi, t)$ как $N = \sum_i \int f_i(\nu,\phi,t)d\nu$, а их средний диаметр

$$\overline{D} = \frac{\sum_i \int D f_i(\nu, \phi, t)d\nu}{\sum_i \int f_i(\nu, \phi, t)d\nu}$$

Для определения влияния дисперсного состояния исходной эмульсионной системы на характеристики эмульсионной полимеризации был проведен модельный расчет скорости полимеризации и распределения ПМЧ по размерам в системах с различным начальным состоянием.

Рассмотрим два предельных случая.

1. Система, содержащая, кроме водной фазы и капель эмульсии мономера, микрокапли одного размера (рис. 1а; здесь мицеллы также можно рассматривать как предельный случай микрокапель). Для этого рассчитаем зависимость скорости полимеризации и распределения ПМЧ по размерам от диаметра микрокапель.

2. Система, содержащая водную фазу, капли эмульсии мономера, а также мицеллы и микрокапли одного размера (рис. 1б). При этом оценим влияние соотношения между числом и размерами мицелл и капель микроэмульсии на скорость полимеризации и распределение ПМЧ по размерам.

Монодисперсная система, состоящая из микрокапель мономера

Рассмотрим эмульсионную систему, содержащую диспергированные в водной фазе капли эмульсии и микрокапели диаметром D_0 (соответственно, объемом $V_0 = \pi D_0^3/6$), концентрация которых составляет M_0 частиц в см^3. Микрокапли мономера будут присутствовать в системе, если $M_0V_0 < (1 + r)^{-1}$, где r – отношение объемов водной и мономерной фаз. Будем считать, что диффузия мономера от капель к ПМЧ через водную фазу не лимитирует процесс эмульсионной полимеризации.

Если концентрация эмульгатора в системе высока, много больше критической концентрации мицеллообразования (а именно этот случай будет рассматриваться в дальнейшем), можно пренебречь долей ПАВ, адсорбированного на каплях. При этом M_0 и D_0 оказываются связанными соотношением

$$\pi M_0 D_0^2 = a_{m(D_0)} S_E N_A,$$

где S_E – концентрация эмульгатора в системе (моль см$^{-3}$), a_m – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности микрокапли, N_A – число Авогадро.

В отсутствие коалесценции ПМЧ и десорбции радикалов из частиц система уравнений для функции распределения $f_i(\nu)$ ПМЧ по объему ν, объемной доли мономера в них ϕ и числу i растущих радикалов имеет вид

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + i\frac{\partial}{\partial \nu}(f_i\theta_\nu) + i\frac{\partial}{\partial \phi}(f_i\theta_\phi) = j(\nu)(f_{i-1} - f_i) + \\ + \frac{k_o}{2\nu}[(i+1)(i+2)f_{i+2} - i(i-1)f_i] + \\ + M(t)\delta(\nu - V_0)j(\nu)\delta(\phi - 1) \quad (2)$$

В уравнении (2) первый член в правой части описывает попадание радикала в частицу из водной фазы, второй – изменение числа радикалов при обрыве, последний – образование новых частиц при попадании радикала в микрокаплю. В левой части уравнения (2) θ_ν и θ_ϕ означают соответственно скорость роста объема и скорость изменения объемной доли мономера для ПМЧ, содержащей один радикал. Эти скорости могут быть разными в зависимости от размера частиц. $j(\nu)$ – диффузионный поток радикалов на частицы, k_o – константа скорости обрыва цепи. $\delta(\nu - V_0)$ – обобщенная δ-функция Дирака, $\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases}$.

Из баланса по эмульгатору получим зависимость концентрации микрокапель от времени

$$\frac{\pi M(t) D_0^2}{a_{m(D_0)}} + \sum_i \iint d\nu\, d\phi \frac{f_i \nu^{2/3} \sqrt[3]{36\pi}}{a_{m(\nu)}} = S_E N_A \quad (3)$$

В дальнейшем для простоты расчетов будем считать a_m не зависящим от размеров частиц. Функция распределения f_i и концентрация микрокапель M удовлетворяют начальным и граничным условиям

$$M(t = 0) = M_0;$$

$$f_i(\nu, \phi, t = 0) = f_i(\nu = V_0, \phi, t) = f_i(\nu, \phi = 1, t) = 0$$

В зависимости от времени образования ПМЧ некоторое количество частиц будет иметь объемную долю мономера ϕ, бóльшую, чем ϕ_M – равновесная объемная доля, определяемая из термодинамического равенства, а часть будет иметь $\phi = \phi_M$. Разобьем f_i на две части: ПМЧ с $\phi > \phi_M$ ($Y_i(\phi, t)$), и частицы $\phi = \phi_M$ ($X_i(\nu, t)$), т.е.

$$f_i(\nu, \phi, t) = X_i(\nu, t)\delta(\phi - \phi_M) + Y_i(\phi, t)\delta(\nu - V_0)$$

Систему уравнений для X_i и Y_i получим из уравнения (2)

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} + i\theta_\nu \frac{\partial X_i}{\partial \nu} = j(\nu)(X_{i-1} - X_i) + \\ + \frac{k_o}{2\nu}[(i+1)(i+2)X_{i+2} - i(i-1)X_i] + \\ + \frac{k_p \phi_M}{V_0} i Y_i(\phi_M, t)\delta(\nu - V_0) \quad (4)$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + i\frac{\partial}{\partial \phi}(Y_i\theta_\phi) = j(V_0)(Y_{i-1} - Y_i) + \\ + \frac{k_o}{2\nu}[(i+1)(i+2)Y_{i+2} - i(i-1)Y_i] + \\ + M_j(V_0)\delta(\phi - 1) - \frac{k_p \phi_M}{V_0} i Y_i(\phi_M, t)\delta(\nu - V_0), \quad (5)$$

где k_p – константа скорости роста цепи.

Полная концентрация ПМЧ в системе равна

$$N = \sum_i \left(\int_{\phi_M}^{1} Y_i d\phi + \int_{V_0}^{\infty} X_i d\nu \right) \quad (6)$$

Скорость полимеризация W выражается через функции X_i и Y_i согласно равенству

$$W = \frac{k_p}{\nu_M} \sum_i i \left(\int_{\phi_M}^{1} Y_i \phi\, d\phi + \phi_M \int_{V_0}^{\infty} X_i d\nu \right) \quad (7)$$

В литературе дискутируется вопрос о зависимости диффузионного потока радикалов на частицы, $j(\nu)$ от размера частиц [40–42]. Эта зависимость определяется граничными условиями на поверхности ПМЧ и может меняться от $j(\nu)$, пропорционального диаметру частиц $j(\nu) \propto \nu^{1/3}$, до $j(\nu)$, пропорционального поверхности частиц $j(\nu) \propto \nu^{2/3}$. В дальнейшем рассматриваются оба этих случая, являющиеся предельными оценками для $j(\nu)$. Воспользовавшись принципом квазистационарности концентрации радикалов в водной фазе, для диффузионного потока $j(\nu)$, получим

$$j(\nu) = \begin{cases} \rho \nu^{1/3} \Big/ \left(M V_0^{1/3} + \sum_i \int d\nu \int d\phi f_i \nu^{1/3} \right), & j \sim \nu^{1/3} \\ \rho \nu^{2/3} \Big/ \left(M V_0^{2/3} + \sum_i \int d\nu \int d\phi f_i \nu^{2/3} \right), & j \sim \nu^{2/3}, \end{cases} \quad (8)$$

где ρ – скорость инициирования.

Уравнения (3)–(8) полностью описывают первую и вторую стадии процесса эмульсионной полимеризации. Для вычисления функции распределения f_i введем безразмерные переменные и параметры.

$$X_i = \frac{M_0}{V_0}\tilde{X}_i \quad \nu = V_0 y \quad \gamma = \frac{k_p M_0}{V_0 \rho}$$

$$Y_i = M_0 \tilde{Y}_i \quad t = M_0 x/\rho \quad \kappa = \frac{M_0 \theta_\nu}{V_0 \rho} \equiv \frac{d_M}{d_\Pi} \frac{\phi_M}{1 - \phi_M} \gamma$$

$$M = M_0 \xi \quad \lambda = \frac{k_o M_0}{2 V_0 \rho}$$

Для безразмерных функций распределения $\tilde{X}_i$ и $\tilde{Y}_i$ из уравнений (4) и (5) получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial x} + i\kappa\frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial y} = J(y)(\tilde{X}_{i-1} - \tilde{X}_i) + \\
&+ \frac{\lambda}{y}[(i+1)(i+2)\tilde{X}_{i+2} - i(i-1)\tilde{X}_i] + \\
&+ \gamma\phi_M i\tilde{Y}_i(\phi_M)\delta(y-1)
\end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial t} - \gamma i\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial \phi} = J(1)(\tilde{Y}_{i-1} - \tilde{Y}_i) + \\
&+ \lambda[(i+1)(i+2)\tilde{Y}_{i+2} - i(i-1)\tilde{Y}_i] + \\
&+ J(1)\delta(\phi-1)\delta_{i,1} - \gamma\phi_M i\tilde{Y}_i\delta(\phi-\phi_M),
\end{aligned} \tag{10}$$

где

$$J(y) = \begin{cases} y^{1/3}/(\xi + H_{1/3}), & j \sim \nu^{1/3} \\ y^{2/3}/(\xi + H_{2/3}), & j \sim \nu^{2/3} \end{cases}$$

$$H_k = \sum_i \left(\int_1^\infty \tilde{X}_i y^k dy + \int_{\phi_M}^1 \tilde{Y}_i d\phi \right)$$

При этом скорость полимеризации W и концентрация ПМЧ N выражаются через безразмерные величины $\tilde{X}_i$ и $\tilde{Y}_i$ согласно формулам (6) и (7)

$$\begin{aligned}
N &= M_0 \sum_i \left(\int_{\phi_M}^1 \tilde{Y}_i d\phi + \int_1^\infty \tilde{X}_i dy \right) \\
W &= \frac{k_p M_0}{\nu_M} \sum_i i \left(\int_{\phi_M}^1 \tilde{Y}_i \phi d\phi + \phi_M \int_1^\infty \tilde{X}_i dy \right)
\end{aligned} \tag{11}$$

Если $\lambda \gg 1$, то, как следует из системы (9), (10), все $\tilde{X}_i$ и $\tilde{Y}_i$ при $i \geq 2$ равны нулю (т.е. для системы справедливо приближение быстрого обрыва), и система из бесконечного числа уравнений перейдет в систему уравнений для f_i с $i = 0$ и 1. Применимость приближения быстрого обрыва при прочих равных условиях определяется величиной константы обрыва k_o. Если в качестве k_o взять значение константы обрыва при полимеризации в массе, для типичных значений скорости инициирования $\rho = 10^{11}$–10^{13} см$^{-3}$ с$^{-1}$ и концентрации эмульгатора $S_E \approx 10^{-4}$ моль/см^3 значение λ составит $\lambda \approx 10^{10}$ для частиц размером $D_0 = 10$ нм и $\lambda \approx 10^3$ для частиц с $D_0 = 150$ нм. Значение константы обрыва при эмульсионной полимеризации в частицах с объемной долей мономера $\phi = \phi_M = 0.5$ на 2–4 порядка ниже, чем при полимеризации в массе, соответственно ниже будет и значение λ. Тем не менее на первой стадии эмульсионной полимеризации приближение быстрого обрыва будет справедливо для частиц малого размера вследствие $\lambda \gg 1$ из-за малости D_0, а для крупных частиц (вплоть до $D_0 \approx 300$–500 нм), у которых в течение всей первой стадии $\phi > \phi_M$, приближение быстрого обрыва будет применимо из-за большого значения константы обрыва. Отметим, однако, что на второй стадии эмульсионной полимеризации, когда в крупных ПМЧ объемная доля полимера велика, приближение быстрого обрыва может оказаться уже неприменимым к таким крупным частицам.

В приближении быстрого обрыва система (9), (10) переходит в систему

$$\begin{cases}
\dfrac{\partial \tilde{X}_0}{\partial x} = J(y)(\tilde{X}_1 - \tilde{X}_0) \\
\dfrac{\partial \tilde{X}_1}{\partial x} + \kappa\dfrac{\partial \tilde{X}_1}{\partial y} = J(y)(\tilde{X}_0 - \tilde{X}_1) + \gamma\phi_M\tilde{Y}_1(\phi_M)\delta(y-1)
\end{cases} \tag{12}$$

$$\begin{cases}
\dfrac{\partial \tilde{Y}_0}{\partial x} = J(1)(\tilde{Y}_1 - \tilde{Y}_0) \\
\dfrac{\partial \tilde{X}_1}{\partial x} - \gamma\dfrac{\partial(\tilde{Y}_1\phi)}{\partial \phi} = J(1)(\tilde{Y}_0 - \tilde{Y}_1) + J(1)\xi\delta(\phi-1) - \\
- \gamma\phi_M\tilde{Y}_1(\phi - \phi_M)
\end{cases} \tag{13}$$

Рассмотрим сначала предельные случаи системы (12), (13), а именно систему микрокапель малого размера и систему микрокапель большого размера.

Система, содержащая микрокапли малого размера. Критерием малости размера микрокапель является малое время t_M установления в ПМЧ равновесной объемной доли мономера ϕ_M по сравнению с длительностью первой стадии t_1, т.е. $t_M < t_1$. В такой системе при попадании радикала в микрокаплю в ПМЧ, образовавшейся из этой микрокапли, практически мгновенно достигается равновесная объемная доля мономера, поэтому можно считать $\tilde{Y}_i = 0$, а $f_i = \dfrac{M_0}{V_0}\tilde{X}_i(\nu,t)\delta(\phi - \phi_M)$. В этом случае для $\tilde{X}_i$ из (12), (13) получим систему

$$\begin{cases}
\dfrac{\partial \tilde{X}_0}{\partial x} = J(y)(\tilde{X}_1 - \tilde{X}_0) \\
\dfrac{\partial \tilde{X}_1}{\partial x} + \kappa\dfrac{\partial \tilde{X}_1}{\partial y} = J(y)(\tilde{X}_0 - \tilde{X}_1) + J(1)\xi\delta(y-1)
\end{cases} \tag{14}$$

с начальными и граничными условиями

$$\tilde{X}_i(x = 0, y) = \tilde{X}_i(x, y = 1) = 0$$

Для решения системы (14) перейдем к новым переменным, имеющим к концу первой стадии порядок единицы, и потому удобным для численного интегрирования системы.

$$\tilde{X}_i = X_i/\kappa; \quad y = \kappa^{3/5}u; \quad x = \kappa^{-2/5}s,$$

где κ – безразмерный параметр в уравнениях для расчета распределений, $\kappa = \dfrac{M_0\theta_\nu}{V_0\rho}$.

Перепишем систему (14) в новых обозначениях. Если диффузионный поток радикалов на частицу пропорционален ее радиусу, получим

$$\begin{cases} \dfrac{\partial X_0}{\partial s} = \dfrac{\kappa^{-1/5}u^{1/3}(X_1 - X_0)}{1 - H'_{2/3} + \kappa^{-1/5}H'_{1/3}} \\ \dfrac{\partial X_1}{\partial s} + \dfrac{\partial X_1}{\partial u} = -\dfrac{\kappa^{-1/5}u^{1/3}(X_1 - X_0)}{1 - H'_{2/3} + \kappa^{-1/5}H'_{1/3}} + \\ + \dfrac{1 - H'_{2/3}}{1 - H'_{2/3} + \kappa^{-1/5}H'_{1/3}}\delta(u - \kappa^{-3/5}) \end{cases} \qquad (15)$$

В другом предельном случае, когда поток радикалов на частицу (параметр j) пропорционален площади поверхности частицы, имеем

$$\begin{cases} \dfrac{\partial X_0}{\partial s} = u^{2/3}(X_1 - X_0) \\ \dfrac{\partial X_1}{\partial s} + \dfrac{\partial X_1}{\partial u} = -u^{2/3}(X_1 - X_0) + 1 - H'_{2/3}\delta(u - \kappa^{-3/5}), \end{cases} \qquad (16)$$

где $H'_k = \int_0^\infty (X_0 + X_1)u^k du$.

Длительность первой стадии определяется из условия исчерпания микрокапель, т.е. $\xi = 0$:

$$S_I = \left(\frac{5}{3}\right)^{3/5} \approx 1.36; \quad t_1 = \frac{M_0}{\rho}\kappa^{-2/5}S_I$$

Возвращаясь к обычным размерностям, определим концентрацию ПМЧ к концу первой стадии:

$$N = M_0\kappa^{-2/5}S_I = \left(\frac{S_E N_A a_m}{\sqrt[3]{36\pi}}\right)^{3/5}\left(\frac{\rho}{\theta_\nu}\right)^{2/5}S_I,$$

средние размеры ПМЧ к концу первой стадии

$$\overline{V} = V_0\kappa^{3/5}S_I/2$$

$$\overline{D} = 3D_0\kappa^{1/5}S_I^{1/3}/4,$$

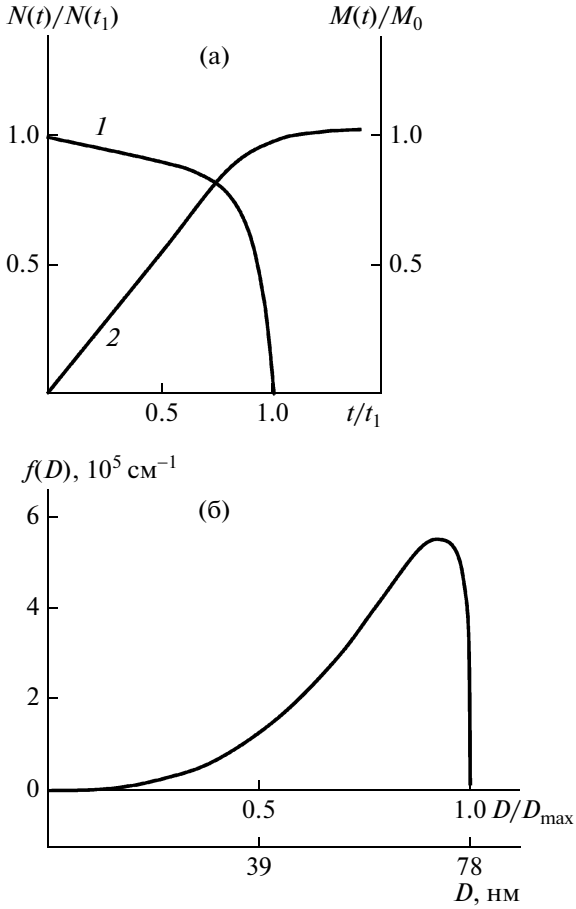


Рис. 2. Зависимость концентрации микрокапель (*1*) и ПМЧ (*2*) от времени (а) и распределения ПМЧ по размерам к концу первой стадии (б). $D_{max} = D_0(1 + \theta t_1/V_0)$. t_1 – время исчезновения микрокапель.

конверсию мономера к концу первой стадии

$$p_I = \frac{d_\Pi(1 - \phi_M)}{d_M(r + 1)^{-1}}\int F(\nu)\nu d\nu = \frac{d_\Pi M_0 V_0(1 - \phi_M)}{2d_M(r + 1)^{-1}}\kappa^{1/5}S_I,$$

где d_Π и d_M – плотность полимера и мономера.

Для типичных значений скорости инициирования $\rho = 10^{11}$–10^{13} см$^{-3}$ с$^{-1}$ и $S_E = 10^{-3}$–10^{-4} моль см$^{-3}$ конверсия p_I меняется в пределах 1–10%.

На рис. 2 представлены распределение ПМЧ по размерам к концу первой стадии и зависимость концентрации микрокапель в системе от времени. Видно, что концентрация ПМЧ почти до конца первой стадии ($t < t_1$) возрастает почти линейно со временем, а концентрация микрокапель также уменьшается почти линейно, и лишь вблизи конца первой стадии происходит резкое

падение концентрации микрокапель до нуля. Расчеты зависимости концентрации ПМЧ и среднего объема частиц при $j \propto \nu^{1/3}$ опубликованы ранее в работе [43].

В другом предельном случае зависимости диффузионного потока радикалов на частицу от ее размера, $j \propto \nu^{2/3}$, параметр κ содержится в системе (16) лишь в члене с δ-функцией во втором уравнении, поэтому следует ожидать более слабой зависимости X_0 и X_1 от κ, чем для случая $j \propto \nu^{1/3}$. Действительно, численный расчет показал, что практически для любого κ $X_0 + X_1 \approx 1$.

Таким образом, в обоих предельных случаях зависимости диффузионного потока от размеров частиц, концентрация ПМЧ в системе к концу первой стадии пропорциональна $M_0\kappa^{-2/5}$. Коэффициент пропорциональности имеет порядок единицы и зависит от вида $j(\nu)$.

Полученные результаты выведены в предположении, что время установления в полимерно-мономерной частице равновесной объемной доли мономера ϕ_M много меньше длительности первой стадии. Используя выражение для зависимости длительности первой стадии от параметров системы, получим, что приведенные выше расчеты справедливы для систем, параметры которых удовлетворяет неравенству

$$t_M = \frac{V_0}{k_p}\ln\frac{1}{\phi_M} \ll \frac{M_0}{\rho}\kappa^{-2/5} \approx t_1 \qquad (17)$$

или, так как $\phi_M \approx 0.5$, а $d_П/d_M \approx 1$, следовательно, данное неравенство равносильно неравенству $\kappa \gg 1$.

Таким образом, если выполняется неравенство (17) (система состоит из микрокапель малого размера), то концентрация ПМЧ будет зависеть только от концентрации инициатора и эмульгатора, но не будет зависеть от размеров микрокапель.

Система, содержащая крупные микрокапли. Если исходная эмульсионная система содержит микрокапли большого диаметра ($\kappa \le 1$), в течение всей первой стадии (а при определенных размерах и части или всей второй стадии) объемная доля мономера в ПМЧ, образованных из этих микрокапель, будет больше равновесной $\phi > \phi_M$. При этом ПМЧ не будут поглощать мономер из капель эмульсии, а значит, менять свой объем. Таким образом, ПАВ, адсорбированный на поверхности микрокапель, не расходуется на стабилизацию ПМЧ, и конечное число ПМЧ будет равно числу микрокапель в исходной системе.

В такой системе концентрация ПМЧ с $\phi = \phi_M$ равна 0, $X_i = 0$, а процесс полимеризации описывается уравнениями для функций $Y_i(\phi, t)$, имеющими в приближении быстрого обрыва в безразмерных переменных вид

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \tilde{Y}_0}{\partial x} = \tilde{Y}_1 - \tilde{Y}_0 \\ \dfrac{\partial \tilde{Y}_1}{\partial x} - \gamma\dfrac{\partial}{\partial\phi}(\phi\tilde{Y}_1) = \tilde{Y}_0 - \tilde{Y}_1 + \xi\delta(\phi - 1) \end{cases} \qquad (18)$$

Обозначим $n_0(x) = \int\tilde{Y}_0 d\phi$ и $n_1(x) = \int\tilde{Y}_1 d\phi$ соответственно доли "мертвых" и "живых" ПМЧ в системе (по отношению к общему числу частиц ПМЧ и микрокапель равному M_0) и $W_0 = \int\phi\tilde{Y}_0 d\phi$ и $W_1 = \int\phi\tilde{Y}_1 d\phi$. Концентрация ПМЧ в системе и скорость полимеризации выражаются через функции n_0, n_1, W_0, W_1.

Для n_i и W_i получим из системы (18)

$$\begin{cases} \dfrac{dn_0}{dx} = n_1 - n_0 \\ \dfrac{dn_1}{dx} = n_0 - n_1 + e^{-x} \end{cases} \qquad (19)$$

$$\begin{cases} \dfrac{dW_0}{dx} = W_1 - W_0 \\ \dfrac{dW_1}{dx} + \gamma W_1 = W_0 - W_1 + e^{-x} \end{cases} \qquad (20)$$

с начальными условиями $n_i = W_i = 0$.

Решение системы (19) с нулевыми начальными условиями имеет вид

$$\begin{cases} n_0 = \dfrac{1}{2}(1 + e^{-2x}) - e^{-x} \\ n_0 = \dfrac{1}{2}(1 - e^{-2x}) \end{cases} \qquad (21)$$

Для W_0 и W_1 из системы (20) получим

$$\begin{cases} W_0 = \dfrac{1}{(\gamma^2 + 4)^{0.5}}(\lambda_1 e^{(\lambda_1 - 1)x} - \lambda_2 e^{(\lambda_2 - 1)x}) - e^{-x} \\ W_1 = \dfrac{1}{(\gamma^2 + 4)^{0.5}}(e^{(\lambda_1 - 1)x} - e^{(\lambda_2 - 1)x}), \end{cases} \qquad (22)$$

где $\lambda_1 = -\dfrac{\gamma}{2} + \sqrt{\dfrac{\gamma^2}{4} + 1}$, $\lambda_2 = -\dfrac{\gamma}{2} - \sqrt{\dfrac{\gamma^2}{4} + 1}$

С помощью формул (21) и (22) определим концентрацию ПМЧ и скорость полимеризации в зависимости от времени:

$$W = \frac{k_p}{\nu_M} M_0 W_1; \quad N = M_0(n_0 + n_1) = M_0(1 - e^{-\rho t/M_0})$$

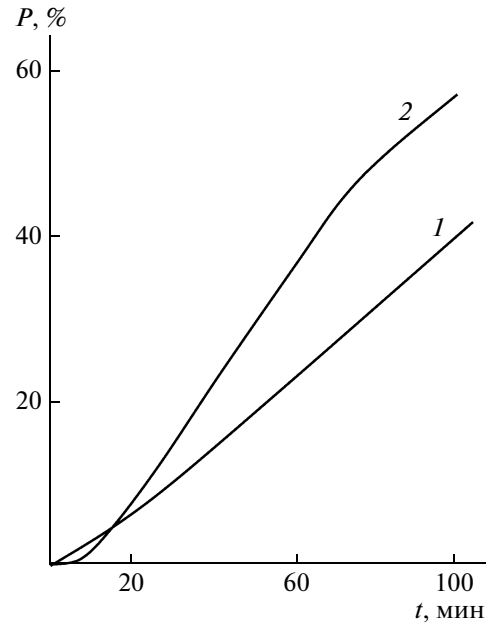


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от времени в системах с микрокаплями разных размеров. D_0 = = 150 (*1*) и 10 нм (*2*). $a_m = 40$ Å; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см$^{-3}$; $\rho = 10^{12}$ см$^{-3}$ с$^{-1}$.

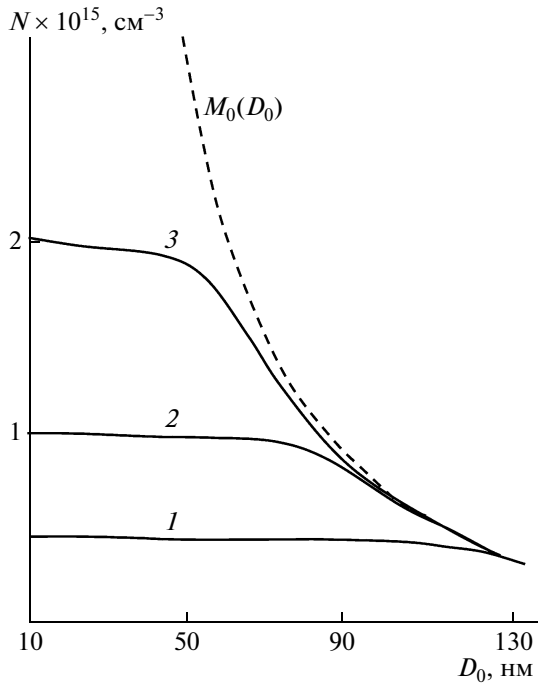


Рис. 4. Зависимость концентрации ПМЧ в системе от начального размера микрокапель. $\rho = 10^{11}$ (*1*), 10^{12} (*2*) и 5×10^{12} см$^{-3}$ с$^{-1}$ (*3*); $a_m = 40$ Å; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см$^{-3}$.

Для зависимости конверсии от времени из условия баланса по мономеру получим

$$p(t) = \frac{d_{\text{П}}}{d_{\text{М}}} \frac{M_0 V_0}{(r+1)^{-1}} ((n_0 + n_1) - (W_0 + W_1)) \qquad (23)$$

На рис. 3 приведена рассчитанная по формуле (23) зависимость конверсии от времени для исходной системы крупных микрокапель и, для сравнения, зависимость конверсии от времени для исходной системы микрокапель малого размера, рассчитанная по уравнению (16). Видно, что в приближении быстрого обрыва полимеризация в системе с мелкими микрокаплями идет быстрее.

Если длительность первой стадии сравнима со временем установления в ПМЧ равновесной объемной доли мономера $\phi_{\text{М}}$ (т.е. $\kappa \approx 1$ для определения скорости полимеризации, конверсии и концентрации ПМЧ необходимо решать полную систему уравнений для X_i и Y_i (12), (13).

Систему (13) решали для разных значений параметров (числа и размеров микрокапель, концентрации инициатора и эмульгатора). На рис. 4 представлена расчетная зависимость конечной концентрации ПМЧ в системе от размера микрокапель для случая, когда скорость попадания радикалов в частицы пропорциональна их поверхности. Характерный размер микрокапель D_K, начиная с которого происходит убывание концентрации ПМЧ, определяется значением параметра $\kappa = 1$ и, следовательно, зависит не только от D_0, но и от скорости инициирования и концентрации эмульгатора. Для типичных значений концентрации компонентов этот размер составляет $D_K \approx 40$–60 нм.

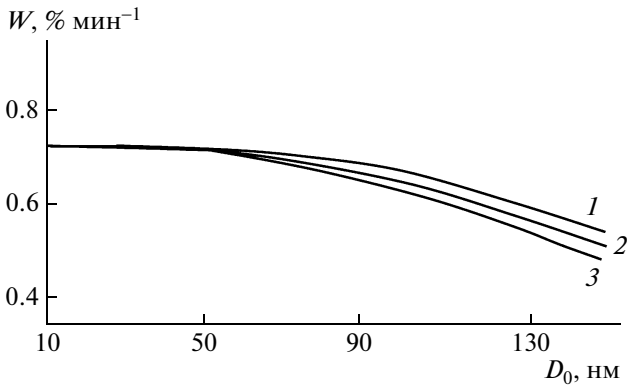


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации на стационарной стадии от размера микрокапель. a_m = = 0.4 нм^2; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см$^{-3}$; $\rho = 10^{11}$ см$^{-3}$ с$^{-1}$; $k_{\text{о}} = 10^{-17}$ (*1*), 10^{-16} (*2*) и 10^{-15} см^3 с$^{-1}$ (*3*).

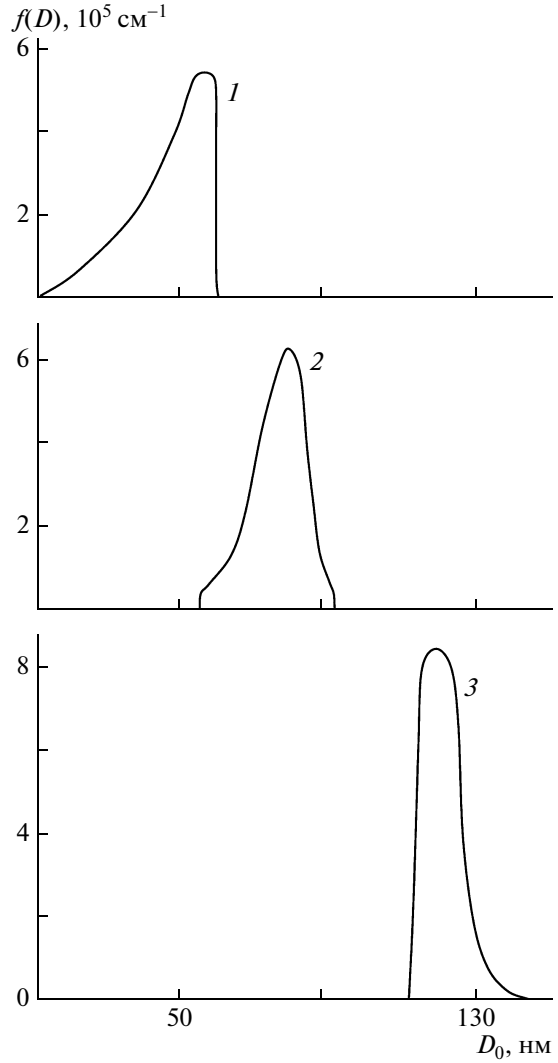


Рис. 6. Распределение полимерно-мономерных частиц по диаметру к концу первой стадии. $a_m = 0.4$ нм^2; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см$^{-3}$; $\rho = 10^{11}$ см$^{-3}$ с$^{-1}$. Размер исходных микрокапель 10 (*1*), 50 (*2*) и 100 нм (*3*).

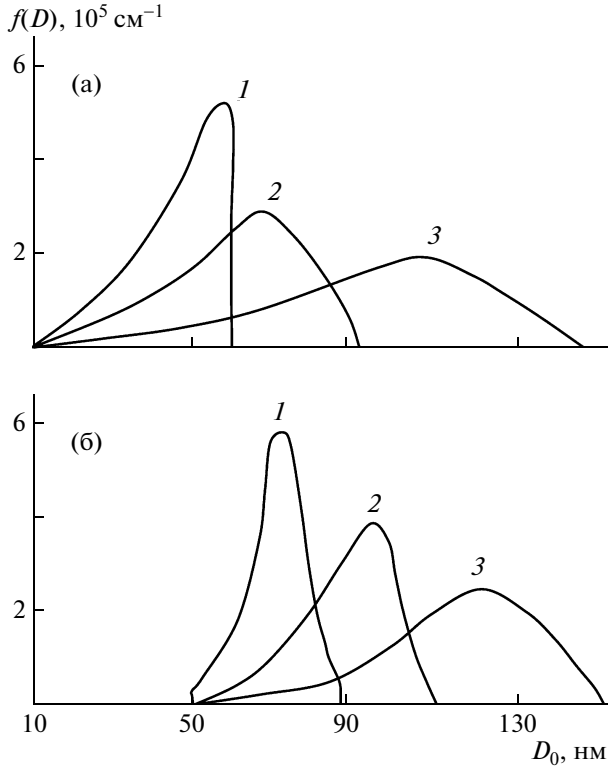


Рис. 7. Изменение распределения ПМЧ по диаметру в ходе полимеризации при конверсии $P = 5$ (*1*), 15 (*2*) и 50% (*3*). Исходный диаметр микрокапель 10 (а) и 50 нм (б). $a_m = 0.4$ нм^2; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см$^{-3}$; $\rho = 10^{12}$ см$^{-3}$ с$^{-1}$.

Зависимость скорости полимеризации W от размера микрокапель D_0 определяется не только зависимостью N от концентрации ПМЧ, но и средним числом радикалов в частицах, которое, согласно формуле (6), зависит от величины константы обрыва цепи. На рис. 5 представлена зависимость скорости полимеризации W на стационарной стадии для разных значений константы обрыва из приводимого в литературе интервала $k_o = 10^{-17}$–10^{-14} см^3/с [42, 44–47]. Во всех случаях с ростом D_0 наблюдается уменьшение скорости полимеризации, т.е. увеличение среднего числа радикалов в ПМЧ не компенсируется уменьшением самой концентрации ПМЧ N с ростом D_0.

Для определения влияния размера микрокапель на распределение ПМЧ по размерам с помощью решения системы уравнений (12), (13) были рассчитаны также распределения ПМЧ по размерам к концу первой стадии при разных значениях D_0 и изменения распределений в ходе полимеризации. На рис. 6 приведено распределение ПМЧ по диаметру к концу первой стадии, а на рис. 7 – изменение распределения в ходе полимеризации. Как видно на рис. 6 и 7, при увеличении размера микрокапель распределение ПМЧ по размерам становится более узким.

Ширину распределения по размерам частиц принято характеризовать коэффициентами полидисперсности: $K_V = \overline{\nu^2}/(\overline{\nu})^2$ – коэффициент полидисперсности по объему и $K_D = \overline{D^2}/(\overline{D})^2$ – коэффициент полидисперсности по диаметру. При расчетах системы (12), (13) получено, что коэффициент полидисперсности ПМЧ по объему к концу первой стадии составляет $K_V \approx 1.3$ для системы микрокапель малого размера, и он уменьшается с ростом D_0. К концу второй стадии, а сле-

довательно, и к концу полимеризации, коэффициент K_V увеличивается до ≈2, так как на третьей стадии размеры ПМЧ (если пренебречь контракцией) не меняются. Коэффициент полидисперсности по диаметру также уменьшается при увеличении D_0. Так, к концу первой стадии K_D составляет для исходной системы микрокапель малого размера $K_D \approx 1.07$; затем в ходе полимеризации K_D уменьшается до ≈1.04.

Таким образом, если исходная эмульсионная система содержит микрокапли только одного размера, в конце полимеризации коэффициент полидисперсности латексных частиц по диаметру будет близок к единице. Коэффициенты полидисперсности K_D больше 1.07, часто наблюдаемые на эксперименте, можно объяснить либо коалесценцией ПМЧ на больших конверсиях, когда частицы покрыты эмульгатором не полностью, либо тем, что исходная эмульсионная система не является монодисперсной, а содержит и мицеллы, и капли микроэмульсии. Далее будет проанализирован этот случай.

Бидисперсная система микрокапель

Чтобы определить закономерности полимеризации в случае, когда скорости образования ПМЧ из мицелл и капель микроэмульсии сопоставимы, рассмотрим бидисперсную систему, содержащую M_0 капель микроэмульсии диаметром D_0 и μ_0 мицелл диаметром d_0, и проведем расчет процесса полимеризации в такой системе.

Образование новых капель микроэмульсии может, в зависимости от способа введения эмульгатора в систему, происходить и в процессе самой полимеризации, однако из-за отсутствия экспериментальных данных по скорости микроэмульгирования в таких системах, ее зависимости от концентрации свободного эмульгатора и его распределения между фазами ограничимся рассмотрением системы с фиксированным числом капель микроэмульсии. Учет конечной скорости образования микроэмульсии приведет лишь к изменению длительности стадии образования ПМЧ и слабо скажется на остальных характеристиках процесса.

Для описания скорости полимеризации и концентрации ПМЧ в рассматриваемой системе введем параметр Г, характеризующий долю ПАВ, адсорбированного на поверхности микроэмульсии:

$$\Gamma = \frac{\pi M_0 D_0^2}{N_A S_E a_m(D_0)}, \qquad (24)$$

где M_0, D_0, μ_0 и d_0 связаны соотношением

$$\frac{\pi M_0 D_0^2}{a_m(D_0)} + \frac{\pi \mu_0 d_0^2}{a_m(d_0)} = S_E N_A$$

Разобьем все ПМЧ в системе на два вида: родившиеся из мицелл (с индексом μ) и из капель микроэмульсии (с индексом M)

$$f_i(\nu, \phi, t) = f_{\mu,i}\delta(\phi - \phi_M) + f_{M,i}(\nu, \phi, t)$$

Здесь учтено, что в ПМЧ, образовавшихся из мицелл, равновесная объемная доля мономера ϕ_M устанавливается практически мгновенно. Часть ПМЧ, образовавшихся из капель микроэмульсии, к моменту времени t будет иметь объемную долю мономера, равную ϕ_M, а часть – больше ϕ_M, т.е. $f_{M,i}$ можно представить в виде суммы

$$f_{M,i} = X_i(\nu, t)\delta(\phi - \phi_M) + Y_i(\phi, t)\delta(\nu - V_0)$$

Предположим для определенности, что скорость попадания радикалов в частицу из водной фазы пропорциональна площади ее поверхности, площадь a_m постоянна, а вероятность начать полимеризацию для радикала, попавшего в мицеллу и каплю микроэмульсии, одинакова. В этом случае на первой стадии функции распределения ПМЧ по объемам $f_{M,i}$ и $f_{\mu,i}$ в приближении быстрого обрыва описываются уравнениями

$$\begin{cases} \dfrac{\partial f_{\mu,0}}{\partial t} = \Lambda \nu^{2/3}(f_{\mu,1} - f_{\mu,0}) \\ \dfrac{\partial f_{\mu,1}}{\partial t} + \theta_\nu \dfrac{\partial f_{\mu,1}}{\partial \nu} = \Lambda \nu^{2/3}(f_{\mu,0} - f_{\mu,1}) + \mu\delta(\nu - V_0) \end{cases} \qquad (25)$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial X_0}{\partial t} = \Lambda \nu^{2/3}(X_1 - X_0) \\ \dfrac{\partial X_1}{\partial t} + \theta_\nu \dfrac{\partial X_1}{\partial \nu} = \Lambda \nu^{2/3}(X_0 - X_1) + \\ + \dfrac{k_p \phi_M}{V_0} Y_1(\phi_M)\delta(\nu - V_0) \end{cases} \qquad (26)$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial Y_0}{\partial t} = \Lambda \nu^{2/3}(Y_1 - Y_0) \\ \dfrac{\partial Y_1}{\partial t} - \dfrac{k_p}{V_0}\dfrac{\partial}{\partial \phi}(\phi Y_1) = \Lambda V_0^{2/3}(Y_0 - Y_1) + \\ + \Lambda V_0^{2/3} M\delta(\phi - 1) - \dfrac{k_p \phi_M}{V_0} Y_1(\phi - \phi_M), \end{cases} \qquad (27)$$

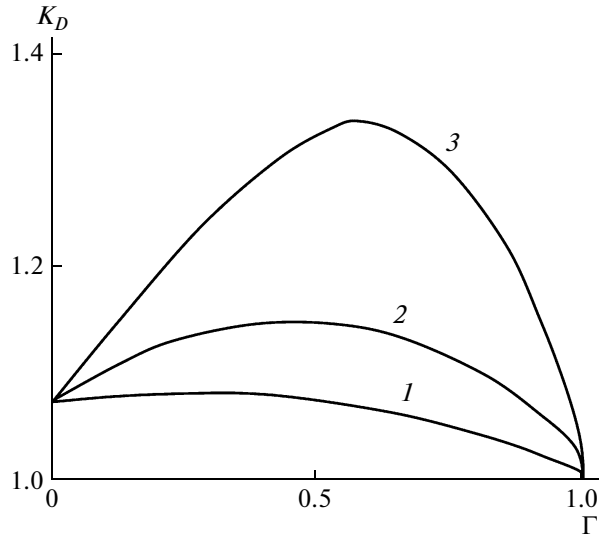


Рис. 8. Зависимость коэффициента полидисперсности распределения ПМЧ по размерам от доли ПАВ, адсорбированного на поверхности микроэмульсии (параметр Γ). $a_m = 0.4$ нм^2; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см$^{-3}$; $\rho = 10^{12}$ см$^{-3}$ с$^{-1}$; $d_0 = 10$ нм; $D_0 = 80$ (*1*), 100 (*2*) и 150 нм (*3*).

где $\Lambda = \dfrac{(36\pi)^{1/3}\rho}{N_A S_E a_m}$. В безразмерном виде система уравнений (25) аналогична рассмотренной выше системе (16) со значениями параметров

$$\chi = \frac{S_E a_m N_A \theta_\nu}{\pi d_0^2 \rho}\frac{6}{\pi d_0^3}; \quad \mu_0 = \frac{1-\Gamma}{\pi d_0^2} S_E N_A a_m \qquad (28)$$

Суммарная концентрация ПАВ в системе остается постоянной, поэтому, пренебрегая зависимостью a_m от размера частиц, получим уравнение баланса по эмульгатору для первой стадии процесса

$$\frac{\pi\mu d_0^2}{a_m} + \frac{\pi M D_0^2}{a_m} + \sum_i \iint \frac{(f_{\mu,i} + f_{M,i})\nu^{2/3}\sqrt[3]{36\pi}}{a_m} d\nu d\phi = S_E N_A \qquad (29)$$

Предположим, что стабилизация растущей поверхности ПМЧ в присутствии мицелл происходит только за счет ПАВ, находящегося в виде мицелл (так как мицеллы содержат мало мономера), а ПАВ, адсорбированный на поверхности капель микроэмульсии, на стабилизацию растущей поверхности не расходуется. Тогда зависимость концентрации капель микроэмульсии от времени будет определяться из уравнения

$$\frac{dM}{dt} = -\Lambda V_0^{2/3} M,$$

решение которого имеет вид

$$M = M_0 \exp(-\Lambda V_0^{2/3} t) \qquad (30)$$

Зависимость концентрации мицелл от времени получим из уравнения (28) при учете (29).

Сначала рассмотрим исходную систему, содержащую (кроме мицелл) капли микроэмульсии большого диаметра, такого, чтобы размеры ПМЧ, образовавшихся из этих капель, в течение первой стадии не менялись. Тогда зависимость концентрации мицелл от времени будет определяться только $f_{\mu,i}$:

$$\mu = \mu_0 - \frac{1}{\nu_0^{2/3}} \sum_i \int f_{\mu,i} \nu^{2/3} d\nu,$$

и системы уравнений для $f_{\mu,i}$ и $f_{M,i}$ будут независимы. При этом полное число ПМЧ, образовавшихся из капель микроэмульсии N_M будет равно исходному числу капель M_0, а число ПМЧ, образовавшихся из мицелл, N_μ, при $\kappa \gg 1$ равно $N_\mu = \mu\kappa^{-2/5}$. Полное число ПМЧ в единице объема системы составит к концу первой стадии

$$N = N_\mu + N_M = \mu_0\kappa^{-2/5} + M_0 = N_\mu^0\left[1 - \Gamma\left(1 - \frac{d_0}{D_0}\kappa^{-2/5}\right)\right], \qquad (31)$$

где $N_\mu^0 = \dfrac{S_E a_m N_A}{\pi d_0^2}\kappa^{-2/5}$ – полное число ПМЧ, которое образовалось бы в системе, если бы она содержала только мицеллы. Поскольку для крупных частиц, для которых справедливы приведенные выше формулы, $M_0\theta/V_0\rho < 1$, то, как следует из системы (10), полное число ПМЧ будет меньше N_μ^0.

Распределение ПМЧ по размерам представляет собой сумму двух распределений, образованных из мицелл и из капель микроэмульсии. Коэффициент полидисперсности по диаметру к концу первой стадии получим, вычислив средний диаметр и квадрат среднего диаметра ПМЧ:

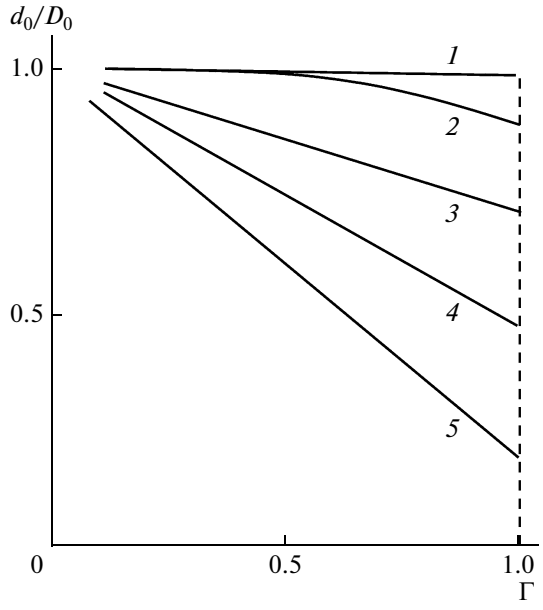


Рис. 9. Зависимость концентрации ПМЧ в системе от параметра Γ. $d_0 = 10$ нм; $D_0 = 20$ (*1*), 50 (*2*), 80 (*3*), 100 (*4*) и 150 нм (*5*).

$$\begin{cases} \overline{D} = \dfrac{3}{4} d_0 \kappa^{1/5} \dfrac{1 + \dfrac{4}{3}\dfrac{M_0 D_0}{\mu_0 d_0}\kappa^{1/5}}{1 + \dfrac{M_0}{\mu_0}\kappa^{2/5}} \\ \overline{D^2} = \dfrac{3}{5} d_0^2 \kappa^{2/5} \dfrac{1 + \dfrac{5}{3}\dfrac{M_0}{\mu_0}\left(\dfrac{D_0}{d_0}\right)^2}{1 + \dfrac{M_0}{\mu_0}\kappa^{2/5}} \\ K_D = \left(\dfrac{\overline{D}^2}{\overline{D^2}}\right)^{1/2} = \dfrac{\left(1 + \dfrac{5}{3}\dfrac{\Gamma}{1-\Gamma}\right)\left(1 + \dfrac{\Gamma}{1-\Gamma}\left(\dfrac{d_0}{D_0}\right)^2 \kappa^{2/5}\right)}{\left(1 + \dfrac{4}{3}\dfrac{\Gamma}{1-\Gamma}\dfrac{d_0}{D_0}\kappa^{1/5}\right)^2} \end{cases} \quad (32)$$

На рис. 8 приведена зависимость K_D от Γ для $\kappa = 10^4$. Как видно, коэффициент K_D к концу первой стадии зависит от отношения d_0/D_0 и максимален при

$$\Gamma = \left(1 + \frac{\frac{10}{3}\Delta^2 - \frac{4}{3}\Delta\left(\Delta^2 + \frac{5}{3}\right)}{(\Delta - 1)(\Delta - 5/3)}\right)^{-1}, \quad \Delta = \frac{d_0}{D_0}\kappa^{1/5}$$

Если размер капель микроэмульсии не очень велик ($M_0 V_0 / k_p \rho \approx 1$), в течение первой стадии будет происходить некоторый рост их поверхности, и часть ПАВ, содержащегося в мицеллах, будет расходоваться на стабилизацию растущей поверхности ПМЧ, образовавшихся не только из мицелл, но и из капель микроэмульсии. Поэтому количество ПМЧ, возникших из мицелл, при одинаковом значении Γ будет меньше, чем в случае системы, содержащей крупные капли микроэмульсии. В этом случае системы уравнений (26)–(28) не являются независимыми, так как в уравнение для концентрации мицелл будут входить как $f_{\mu,i}$, так и $f_{M,i}$. На рис. 9 приведена зависимость конечного числа ПМЧ, образовавшегося в системе, от параметра Γ при разных значениях d_0/D_0. Видно, что при незначительной разнице между размерами двух фракций концентрация ПМЧ почти не меняется, но когда размер крупных микрокапель в 5 раз и более превышает размер мелких (солюбилизованные мицеллы), концентрация ПМЧ резко падает с ростом Γ. На рис. 10 приведены рассчитанные при решении системы (26)–(28) распределения ПМЧ по размерам к концу первой стадии для разных значений Γ и d_0/D_0. Видно, что распределение является бимодальным Как видно на рис. 11, к концу первой стадии распределение ПМЧ по размерам в общем случае бимодальное. Пик, соответствующий меньшему диаметру, отвечает ПМЧ, образовавшихся из мицелл, большему – из капель микро-

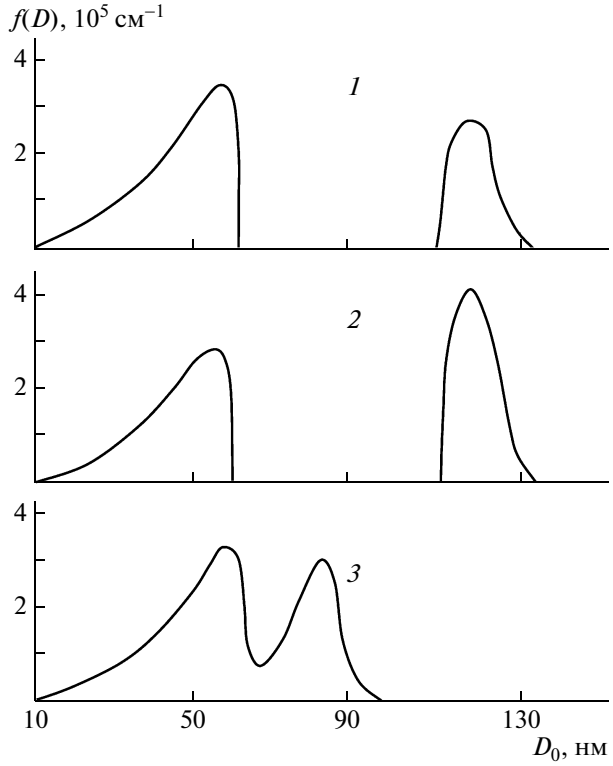


Рис. 10. Распределение ПМЧ по размерам в системах с одновременным образованием ПМЧ из мицелл и капель микроэмульсии. Конец первой стадии. $d_0 = 10$ нм; $D_0 = 100$ (*1*, *2*) и 50 нм (*3*); Γ = 0.25 (*1*) и 0.5 (*2*, *3*).

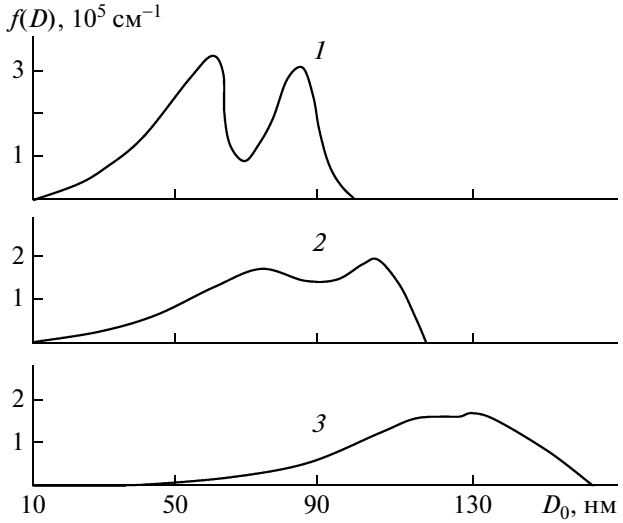


Рис. 11. Изменение распределения ПМЧ по диаметру в ходе полимеризации. $d_0 = 10$ нм; $D_0 = 50$ нм; $\Gamma = 0.5$. Конверсия мономера 3 (*1*), 15 (*2*) и 50% (*3*).

эмульсии. Переход от бимодального к унимодальному распределению ПМЧ по размерам к концу первой стадии осуществляется при отношении начальных размеров мицелл и капель микроэмульсии $d_0/D_0 \approx \kappa^{-1/5}$, где параметр κ определяется по формуле (29).

Поскольку скорость роста объема ПМЧ, содержащего один растущий радикал, при $\phi = \phi_M$ равна $\theta_\nu = k_p \frac{d_M}{d_П} \frac{\phi_M}{1-\phi_M}$ и не зависит от объема ПМЧ, а среднее число радикалов в ПМЧ $\bar{i}$ в течение первой стадии меняется незначительно (иначе наблюдалось бы заметное увеличение скорости полимеризации), то и скорость увеличения объема ПМЧ с $\bar{i}$ растущими радикалами будет постоянная на второй стадии процесса полимеризации. Скорость роста диаметра ПМЧ dD/dt связана с $d\nu/dt = \theta_\nu \bar{i}$ равенством $\frac{dD}{dt} = \frac{\theta_\nu \bar{i}}{\pi D^2}$ и, следовательно, уменьшается с ростом диаметра частицы, поэтому в процессе полимеризации расстояние между двумя пиками будет уменьшаться и в конце второй стадии результирующее распределение ПМЧ по размерам может в зависимости от значений параметров оказаться как бимодальным, так и широким унимодальным. Изменение распределения ПМЧ по диаметру в ходе полимеризации показано на рис. 11. Коэффициент полидисперсности по диаметру слабо изменяется с конверсией, но может быть значительно больше единицы.

Для анализа влияния распределения ПМЧ по размерам на скорость полимеризации W на стационарной стадии заменим реальное распределение по размерам, представляющее собой сумму двух относительно узких распределений, бидисперсным, т.е. представим функцию распределения ПМЧ по размерам в виде

$$F(D) = N_\mu \delta(D - D_1) + N_M \delta(D - D_2)$$
$$(D_1 \approx d_0 \kappa^{1/5}, \quad D_2 \approx D_1)$$

Скорость полимеризации зависит от полного числа ПМЧ в системе и среднего числа радикалов в ПМЧ: $W = \frac{k_p}{\nu_M} \phi_M N \bar{i}$, где $\bar{i} = \left(\sum i \left(N_{M,i} + N_{\mu,i}\right)\right) N$, $N = N_M + N_\mu$, N_M и N_μ – концентрации ПМЧ диаметром D_1 и D_2 соответственно, имеющих i растущих радикалов. Поскольку на второй стадии приближение быстрого обрыва может оказаться, вообще говоря, несправедливым, система уравнений для N_M и N_μ в пренебрежении десорбцией радикалов в воду имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dN_{\mu,i}}{dt} = j_1(N_{\mu,i-1} - N_{\mu,i}) + \\ + \frac{k_o}{2\nu_1}[(i+1)(i+2)N_{\mu,i+2} - i(i-1)N_{\mu,i}] \\ \frac{dN_{M,i}}{dt} = j_2(N_{M,i-1} - N_{M,i}) + \\ + \frac{k_o}{2\nu_2}[(i+1)(i+2)N_{M,i+2} - i(i-1)N_{M,i}] \end{cases} \quad (33)$$

где ν_1 и ν_2 – соответствующие объемы ПМЧ, j_i – скорости попадания радикалов в ПМЧ диаметром D_i. Если диффузионный поток радикалов в ПМЧ пропорционален их площади, то $j_i = \rho \frac{D_i^2}{N_M D_1^2 + N_\mu D_2^2}$. Так как характерные времена изменения числа радикалов в ПМЧ $1/j_i$ и $2V_i/k_o$ много меньше длительности второй стадии, для $N_{M,i}$ и $N_{\mu,i}$ справедлив принцип квазистационарности, и правые части система (12) можно приравнять к нулю. Уравнения (33) аналогичны уравнениям Смита–Эварта для монодисперсной системы, решение которых получено W.H. Stockmayer [48] и J.T. O'Tool [49]. Среднее число радикалов в ПМЧ

$$\bar{i} = \frac{N_\mu \bar{i}_1 + N_M \bar{i}_2}{N}, \quad \bar{i}_1 = \frac{a_1}{4}\frac{I_0(a_1)}{I_1(a_1)}, \quad \bar{i}_2 = \frac{a_2}{4}\frac{I_0(a_2)}{I_1(a_2)}, \quad (34)$$

где $a_1 = 16 j_1 \nu_1 / k_o$; $a_2 = 16 j_2 \nu_2 / k_o$.

$I_0(a_1)$, $I_0(a_2)$, $I_1(a_1)$, $I_1(a_2)$ – это модифицированные функции Бесселя, выражения для которых получены W.H. Stockmayer и J.T. O'Tool $I_\nu(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(z/2)^{\nu+2k}}{\Gamma(k+1)\Gamma(\nu+k+1)}$, Γ – гамма-функция.

Подставив t в выражение для скорости полимеризации W, получим

$$W = \frac{k_p \phi_M}{4\nu_m}\left[N_\mu \frac{a_1}{4}\frac{I_0(a_1)}{I_1(a_1)} + N_M \frac{a_2}{4}\frac{I_0(a_2)}{I_1(a_2)}\right] \qquad (35)$$

Если для частиц обоих типов справедливо приближение быстрого обрыва (т.е. $a_1 \ll 1$, $a_2 \ll 1$), скорость полимеризации будет зависеть лишь от суммарного числа частиц:

$$W = \frac{k_p \phi_M}{2\nu_m}[N_\mu + N_M]$$

Этот вывод верен не только для бидисперсной системы частиц, но и для системы с произвольным распределением ПМЧ по размерам, если приближение быстрого обрыва применимо ко всем частицам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена математическая модель процесса эмульсионной полимеризации плохо растворимых в воде мономеров, учитывающая основные физико-математические особенности системы и позволяющая рассчитывать одновременно такие важные параметры системы, как скорость полимеризации, зависимость конверсии от времени, концентрацию и распределение ПМЧ по размерам. На основании проведенных расчетов показано, что при увеличении размера микрокапель D_0 выше критического $D_K \approx 40$–60 нм концентрация ПМЧ и скорость полимеризации будут уменьшаться, при $D_0 < D_K$ скорость полимеризации и концентрация ПМЧ не зависят от D_0. Распределение ПМЧ с увеличением D_0 становится более узким. При одновременном образовании ПМЧ из мицелл и микрокапель мономера распределение ПМЧ по размерам является широким и при определенных условиях бимодальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Min K.W., Ray W.H.* // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem., C. 1974. V. 11. № 2. P. 177.
2. *Lichti G., Hawkctt B.S., Gilbert R.G., Napper D.H., Sangster D.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 925.
3. *Penlidis A., MacGregor J.F., Hamielec A.E.* // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1986. V. 313. P. 219.
4. *Saldivar E., Dafniotis P., Ray W.H.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1998. V. 38. P. 207.
5. *Harkins W.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 1428.
6. *Юрженко А.И.* // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. № 8. С. 1171.
7. *Smith W.V., Ewart R.H.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 592.
8. *Van Herk A.M., German A.L.* // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. P. 557.
9. *Gardon J.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1968. V. 6. P. 623.
10. *Harada M., Nomura M., Kojima H., Eguchi W., Nagata S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 811.
11. *Hansen F.K., Ugelstad J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 1953.
12. *Priest W.J.* // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 3077.
13. *Fitch R.M., Tsai C.H.* // Polymer Colloids / Ed. by R.M. Fitch. New York: Plenum Press, 1971.
14. *Kozempel S., Tauer K., Rother G.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 1169.
15. *Tauer K., Kozempel S., Rother G.* // J. Colloid Int. Sci. 2007. V. 312. P. 432.
16. *Hansen F.K., Ugelstad J.* // Emulsion Polymerization / Ed. by I. Piirma. New York: Acad. Press, 1982. P. 51.
17. *Gao J., Pendilis A.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 403.
18. *Maxwell I.A., Morrisson B.R., Napper D.H., Gilber R.G.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1629.
19. *Dougherty E.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 3051.
20. *Yeliseyeva V.I., Zuikov A.V.* // Emulsion Polymerization / Ed. by I. Piirma, J. Gardon. New Jork ACS Symp. Ser. 1982. V. 24. P. 62.
21. *Penboss I.A., Napper D.H., Gilbert R.G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1983. V. 79. P. 1257.
22. *Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С., Синекаев Б.М., Павлов А.В., Праведников А.Н.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403.
23. *Грицкова И.А., Каминский В.А.* // Журн. физ. хим. 1996. Т. 70. № 8. С. 1516.
24. *Bataille P., Gonzalez A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. I409.
25. *Sudol E.D., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. I986. V. 24. P. 3499.
26. *Giannetti E.* // AIChE J. 1993. V. 39. P. 1210.
27. *James H.L., jr., Piirma I.* // Polym. Prepr. 1975. V. 16. P. 198.
28. *Miller C.M., Clay P.A., Gilbert R.G., El-Aasser M.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 6. P. 989.
29. *Said Z.F.M.* // Makromol. Chem. 1991. V. 192. P. 405.
30. *Salazar A., Gugliotta L.M., Vega J.R., Meira G.R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3582.
31. *Morbidclli M., Storti G., Carra S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 901.

32. *Bataille F., Bataille P., Fortin R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 1471.

33. *Кучанов С.И.* // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1975. Т. 7. С. 167.

34. *Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И.* Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.

35. *Thickett S.C., Gilbert R.G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 6495.

36. *Kusters J.M.H., Napper D.H., Gilbert R.G., German A.L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 7043.

37. *Anderson C.D., Sudol E.D., El-Aasser M.S.* // J. App. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 3987.

38. *Morton M., Kaizerman S., Altier M.W.* // J. Colloid Sci. 1954. V. 9. № 4. P. 300.

39. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.

40. *Луховицкий В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 319.

41. *Мельвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворе. М.: Химия, 1975.

42. *Хаддаж М., Литвиненко Г.И., Грицкова И.А., Каминский В.А., Праведников А.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 339.

43. *Письмен Л.М., Кучанов С.И.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1055.

44. *Van der Hoff J.W.* // J. Polym. Sci. 1958. V. 33. P. 487.

45. *Gerrens H.* // Z. Elektrochem. 1956. B. 60. № 4. S. 400.

46. *Van der Hoff B.M.W.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. P. 241.

47. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.

48. *Stockmayer W.H.* // J. Polym. Sci. 1957. V. 24. № 2. P. 314.

49. *O'Tool J.T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 4. P. 1291.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 659–667

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.199:532(73+51)

СИНТЕЗ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(N-АКРИЛОИЛ-11-АМИНОУНДЕКАНОВОЙ) КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ[1]

© 2011 г. Н. В. Цветков*, Л. Н. Андреева, И. М. Зорин***, С. В. Бушин**, Е. В. Лебедева*, И. А. Стрелина**, М. А. Безрукова**, А. А. Лезов*, И. А. Макаров***, А. Ю. Билибин*****

** Санкт-Петербургский государственный университет.*
Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1
*** Учреждение Российской академии наук*
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
**** Санкт-Петербургский государственный университет.*
Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 05.07.2010 г.
Принята в печать 02.12.2010 г.

Образцы поли(N-акрилоил-11-аминоундекановой) кислоты синтезированы в растворах мономера, находящихся как в мицеллярном, так и в немицеллярном состоянии. Показана возможность получения полимерных ионогенных ПАВ различной ММ путем вариации концентрации полимеризующегося ПАВ или ионной силы раствора. Проведены детальные исследования полученного полимера методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, изотермическая диффузия, скоростная седиментация), динамического светорассеяния, ГПХ, сканирующей зондовой микроскопии. Подробно изучена растворимость полимера в различных растворителях и обнаружена его склонность к ассоциированию в растворах в ДМФА. В смешанном растворителе диоксан–циклогексанол определены равновесная жесткость макромолекул, характеризуемая длиной сегмента Куна $A = 100 \times 10^{-8}$ см, и эффективный гидродинамический диаметр.

Полимеры, макромолекулы которых способны образовывать внутри- или межмакромолекулярно организованные структуры, например мицеллы, привлекают внимание исследователей в области науки о высокомолекулярных соединениях. Это объясняется тем, что способность к самоорганизации характерна для большинства биополимеров, а также может служить основой для создания над- и супрамолекулярных структур как основы молекулярных устройств. Особый интерес в этом плане представляют полимерные ионные ПАВ, молекулы которых могут существовать в подходящих растворителях как в форме организованных мицелл, отличающихся от мицелл низкомолекулярных ионных ПАВ отсутствием динамического обмена между дисперсной фазой и дисперсионной средой, так и в форме статистического клубка. В первом случае полярные ионогенные группы локализованы на периферии мицеллы, а во втором – в объеме макромолекулярного клубка.

Полимерные ПАВ в настоящее время вызывают значительный интерес с точки зрения большого потенциала их практического применения [1, 2] – от компонентов псевдостационарной фазы в мицеллярной хроматографии [3–5] и носителей лекарственных препаратов [6–8] до “строительных блоков” в молекулярном дизайне наночастиц

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 09-03-00489 и 09-03-00968).

E-mail: N.Tsvetkov@mail.ru (Цветков Николай Викторович).

и наноструктурированных полимерных материалов [9–12]. Поли(N-акрилоил-11-аминоундекановая кислота) (**ПААУК**) и ее натриевая соль являются одними из возможных кандидатов на роль молекулярных сердечников при конструировании наночастиц с функциональными группами на поверхности.

Синтез акрилоил-аминоундекановой кислоты (**ААУК**) впервые упоминается в патенте США 1959 г. [13], полимеризация натриевой соли ААУК и некоторых аналогов исследовалась в 1989–1996 гг. [14–22], и, наконец, ряд работ последнего времени [23–28] посвящен изучению структурообразования в растворах натриевых солей ААУК, амидов ААУК и альфа-аминокислот, а также соответствующих полимеров.

В данной работе осуществлена полимеризация ААУК и ее натриевой соли ААУК-Na в различных условиях, главным образом, в мицеллярной фазе в воде при различных концентрациях мономера в диапазоне 0.3–10 мас. %, в растворах фонового электролита KCl с концентрацией до 3 моль/л и в молекулярно-дисперсных растворах ААУК в ДМФА и ТГФ. Полимеры во всех случаях были выделены в форме поликислоты ПААУК.

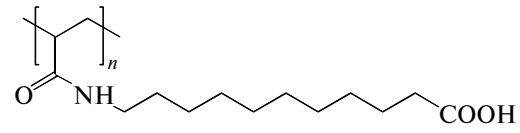
Цель работы – отработка методов синтеза ПААУК и ее исследование различными физико-химическими методами для определения конформационных характеристик макромолекул в немицеллярной форме в различных органических растворителях. В качестве экспериментальных методов исследования использовали поступательную диффузию, скоростную седиментацию, вискозиметрию, динамическое светорассеяние, ГПХ и масс-спектрометрию с матрично-активированной лазерной десорбцией–ионизацией (**МАЛДИ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

11-аминоундекановую кислоту (“Acros Organics”, США), акрилоил хлорид (“Merck”, Германия), персульфат аммония (х.ч.) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали по стандартным методикам. Вискозиметрические измерения выполняли при 25°C в микровискозиметре “Cannon-Ubbelohde” (диаметр капилляра 0.26 мм) и вискозиметрах Освальда.

АСМ-изображения получали на приборе “Veeco diNanoscope V” в полуконтактном режиме с кантилевером RTESP. Поверхность слюды готовили, удаляя ее верхний слой при помощи липкой ленты. Раствор полимера (0.1 мг/мл) наносили на слюду, выдерживали 2 мин, избыток раствора удаляли центрифугированием (3×10^3 об/мин, 1 мин), либо слюду помещали в исследуемый раствор на 2 мин, после чего споласкивали 3 раза чистым растворителем и 2 раза ацетоном. Высушивали в эксикаторе над серной кислотой в течение суток.

Мономер ААУК синтезировали по ранее опубликованной методике [29]. Его критическая концентрация мицеллообразования в воде составила 0.12 г/л. Приведена структура мономерного звена ПААУК



Полимеризацию в молекулярно-дисперсном растворе ААУК в ДМФА проводили в течение 2 ч при 75°C и концентрации мономера 27 мас. % в присутствии 0.4 мас. % ДАК. Полимер выделяли осаждением в 0.5 N HCl, промывали водой и высушивали в эксикаторе при атмосферном давлении над серной кислотой.

Полимеризацию в мицеллярном растворе в воде [29] проводили при 60°C в течение получаса при концентрации мономера (в форме Na-соли) 0.3–5.0 мас. % в присутствии 0.1% персульфата аммония. Полимер выделяли аналогичным образом. Конверсия мономера во всех случаях составляла не менее 98% (по данным спектроскопии ПМР).

Исследование полимеров методом ГПХ выполняли на хроматографе “Shimadzu LC20” в смеси диоксан (**ДО**)–циклогексанол (**ЦГ**) с объемным соотношением 1 : 1 и использованием полистирольных стандартов (10^6, 3×10^5, 7×10^4, 10^4, 5×10^3) при скорости 0.4 мл/мин и температуре 70°C на колонке “TSK-Gel HR5000”. Детальное описание примененных нами методов поступательной диффузии, скоростной седиментации и динамического светорассеяния можно найти в работах [30–32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отработка методов синтеза и первоначальная характеристика образцов

Несмотря на довольно большое количество работ, полимеризацию в растворах мицеллообразующих мономеров нельзя назвать достаточно изученным процессом. Неоднократно показано [15, 33–36], что полимеризация мицеллообразующих мономеров, содержащих двойную связь в гидрофобной части молекулы, протекает быстро и с высокой степенью превращения при крайне низких концентрациях мономера, но выше ККМ-1, обычно составляющей десятые или даже сотые доли процента. Подобная эффективность полимеризации обусловлена высокой локальной концентрацией двойных связей в ядре мицеллы; даже в разбавленном мицеллярном растворе локальная концентрация полимеризуемых групп приближа-

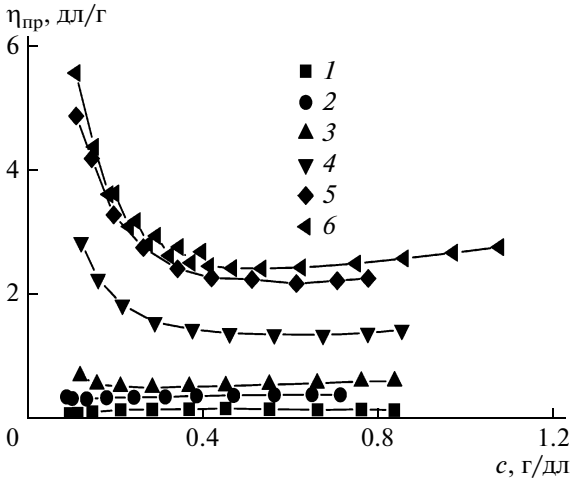


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ в ДМФА для образцов ПААУК, полученных при c = 0.3 (*1*), 0.6 (*2*), 1 (*3*), 3 (*4*), 5 (*5*) и 6% (*6*).

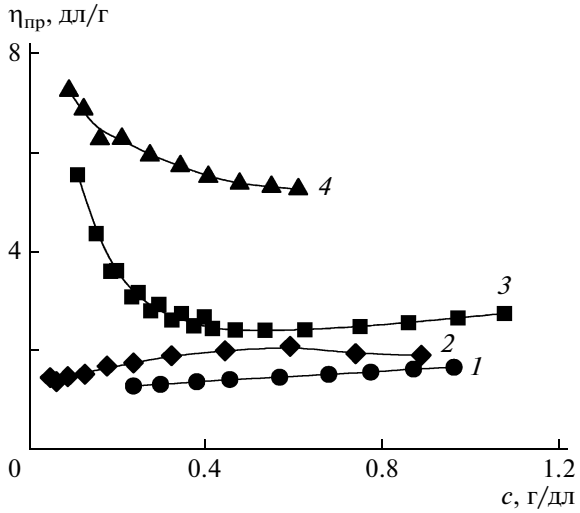


Рис. 2. Концентрационные зависимости $\eta_{пр}$ ПААУК (5%) в уксусной кислоте (*1*), ТГФ + 10% воды (*2*), ДМФА (*3*) и ДМСО (*4*).

ется к концентрации таковых в блоке мономера. На этом определенность заканчивается. Главный вопрос о соотношении числа агрегации мономера и степени полимеризации продукта остается открытым. В данном случае следует рассматривать соотношение скорости роста цепи, обмена единичными молекулами мономера между мицеллой и молекулярно-дисперсным раствором [36, 37], а также механизм обрыва цепи. Ясно, что макромолекулы полимера, полученного путем полимеризации в растворе мицеллообразующего мономера, в общем случае не должны быть идентичны мицеллам мономера ни по форме, ни по степени полимеризации – числу агрегации [36]. Можно ожидать лишь некоторой корреляции между характеристиками мицелл мономера и свойствами продукта полимеризации. В настоящей работе мы не ставили цель внести ясность в этот вопрос. Однако четко прослеживается зависимость степени полимеризации синтезируемого полимера от брутто-концентрации мономера в мицеллярном растворе. С увеличением концентрации мономера выше ККМ-2 возрастают размер и количество цилиндрических мицелл, везикул (для ААУК-Na сообщается о формировании и того, и другого [23]) и прочих возможных агрегатов, а также скорость обмена между мицеллами и раствором (в силу возрастания концентрации мицелл). С увеличением ионной силы раствора ММ полимера также возрастает.

Все полимеры, полученные как в мицеллярном, так и в молекулярно-дисперсном растворе, были охарактеризованы методом вискозиметрии в ДМФА. Вискозиметрия ПААУК в ДМФА использовалась как первичная характеристика полимеров. На рис. 1 показан ход зависимости приведенной вязкости от концентрации для полимеров, полученных при различной концентрации мономера. В ДМФА практически все образцы проявляют эффект полиэлектролитного набухания, обусловленный наличием карбоксильных и амидных групп в каждом звене. В ледяной уксусной кислоте и растворах ДМФА, содержащих 5% хлорида лития, эффект полиэлектролитного набухания подавлен. Полиэлектролитный эффект не наблюдается также в растворах низкомолекулярных образцов ПААУК (степень полимеризации меньше 70). Результаты вискозиметрических исследований в ДМФА и других растворителях представлены на рис. 2. Эти данные свидетельствуют о значительном влиянии условий синтеза полимера на его ММ.

ММ полученных полимеров были измерены методами изотермической диффузии, динамического светорассеяния, скоростной седиментации, вискозиметрии, ГПХ, а для низкомолекулярных образцов – методом МАЛДИ–масс-спектрометрии. Из данных по ГПХ (табл. 1) видно, что ММ полимера возрастает с увеличением концентрации мономера при проведении полимери-

Таблица 1. Влияние концентрации мономера при полимеризации в воде на ММ образцов по данным ГПХ в смеси ДО + ЦГ с объемным соотношением 1 : 1

c, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0.3	5.9–7.9	8.1–9.8	1.23–1.45
0.4	14.5	21.6	1.47
1.0	11.9–18.4	15.4–21.1	1.20–1.30
5.0	73.5–77.3	102.6–133.1	1.40–1.72

Таблица 2. Характеристики ПААУК в смеси ДО + ЦГ с объемным соотношением 1 : 1

Образец, №	[η], дл/г	*dn/dc*	$D \times 10^7$, см^2/с	$D\eta_0 \times 10^9$, см^2/с	$D\eta_0$(св) $\times 10^9$, см^2/с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$
2	1.62	0.110	0.44	1.4	1.4	310
3*	1.31	0.071	0.47	1.6	1.6	190
4	1.29	0.068	0.45	1.5	1.4	210
5	0.82	0.063	1.31	4.1	–	20
6	0.81	–	0.72	2.4	–	45
7	0.77	0.093	1.41	4.4	–	15
8	0.32	0.065	–	–	7.6**	6

* $S = 0.63$ ед. Сведберга, $M_{sD} = 190 \times 10^{-3}$, $A_0 = 3.25 \times 10^{10}$ эрг/К.
** Наиболее низкомолекулярный пик.

зации в мицеллярной фазе, а также при увеличении концентрации фонового электролита. В табл. 1 приведены данные для основного пика. Во всех образцах, по данным ГПХ, присутствует также незначительная доля фракции с $M < 3 \times 10^3$.

Отметим, что гель-хроматографический анализ полимеров типа ПААУК–ПААУК-Na в литературе представлен достаточно широко [5, 15, 16, 18, 26]. Однако анализ этих данных показывает, что они нуждаются в корректировке, так как были получены на единичных образцах, а не на сериях полимергомологов со значимыми различиями ММ образцов. Кроме того, использованные методы либо не дают абсолютные значения ММ (ГПХ), либо на их результаты могут влиять агрегация макромолекул и полиэлектролитные эффекты. Нами были воспроизведены литературные методики анализа ПААУК методом ГПХ в ДМФА на образцах, имеющих $M = (8–300) \times 10^3$, определенные независимыми методами (МАЛДИ–масс-спектрометрия, диффузия–вискозиметрия в различных растворителях, седиментация, светорассеяние). Для всех этих образцов получены (с небольшими отличиями) значения кажущихся $M \sim 10^6$, что хорошо согласуется с литературными данными [15, 16, 18, 26]. Только тщательный подбор растворителя (с использованием данных изотермической диффузии и светорассеяния) и условий хроматографического разделения позволил получить достаточное соответствие и согласованность данных ГПХ с данными других аналитических методов. Результаты светорассеяния, изотермической диффузии и седиментации в ДМФА свидетельствуют о том, что полимеры ПААУК в этом растворителе склонны к ассоциации, что детально исследовано нами и обсуждается ниже.

Таким образом, на первоначальном этапе работы нами была показана возможность получения полимеризованных мицелл (полимерных ПАВ) различных ММ путем вариации концентрации полимеризующегося ПАВ или ионной силы раствора, при этом синтезированные полимеры характеризовались достаточно узким ММР.

Гидродинамические и конформационные свойства ПААУК

После отработки подходов к синтезу ПААУК методами молекулярной гидродинамики (поступательной диффузии, седиментации, вискозиметрии) и динамического светорассеяния исследовано 8 образцов полимера, полученного полимеризацией мономера в мицеллярном растворе в воде.

Исследования проводили в ДМФА с добавлением соли LiCl различной концентрации для подавления полиэлектролитных эффектов и в смеси ДО + ЦГ с объемным соотношением 1 : 1, где полиэлектролитные эффекты не наблюдались. ММ для ряда образцов найдены по константам седиментации s и коэффициентам поступательной диффузии D (M_{sD}). Это позволило определить значения гидродинамического инварианта

$$A_0 \equiv \frac{\eta_0 D (M[\eta])^{1/3}}{T}, \qquad (1)$$

где η_0 – вязкость растворителя, [η] – характеристическая вязкость, T – температура. Значения A_0, равные 3.26×10^{-10} (ДО + ЦГ), 2.66×10^{-10} (ДМФА + 0.1 М LiCl) и 3.06×10^{-10} эрг/К (ДМФА + + 0.3 М LiCl), были использованы для определения $M_{D\eta}$ по приведенному выше соотношению. Результаты гидродинамических исследований представлены в табл. 2–4, где для ряда образцов приведены значения $D\eta_0$(св), найденные методом динамического светорассеяния. Видно, что они хорошо коррелируют с результатами, полученными методом изотермической диффузии.

Сравнение $M_{D\eta}$ для одних и тех же образцов в разных растворителях (рис. 3; табл. 2–4) показало, что для высокомолекулярных образцов полимера молекулярные массы в ДО + ЦГ и

Таблица 3. Характеристики ПААУК в ДМФА + 0.1 М LiCl

Образец, №	[η], дл/г	*dn/dc*	*S*, ед. Сведберга	$D \times 10^7$, см^2/с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$D\eta_0 \times 10^9$, см^2/с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
3*	1.77	0.073	2.6	0.83	380	0.9	390	2.68
4	1.72	–	2.5	1.05	230	1.2	340	2.85
5	1.01	0.055	2.37	0.97	300	1.1	270	2.43
6	0.90	0.072	2.5	1.16	260	1.3	230	2.64
7	1.05	0.079	2.37	1.06	270	1.2	260	2.57
8	0.31	0.076	2.06	2.34	110	2.6	90	2.77

* $D\eta_0$ (св) = 1.1×10^9 см^2/с.

Таблица 4. Характеристики ПААУК в ДМФА + 0.3 М LiCl

Образец, №	[η], дл/г	*dn/dc*	*S*, ед. Сведберга	$D \times 10^7$, см^2/с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$D\eta_0 \times 10^9$, см^2/с	$D\eta_0$ (св) $\times 10^9$, см^2/с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
2	1.79	0.034	2.1	0.87	290	1.1	1.3	300	2.9
3	1.77	0.068	–	1.12	–	1.4	–	260	–
4	1.62	0.054	2.1	1.42	190	1.8	–	210	4.18
6	0.90	0.066	1.95	1.59	150	2.1	1.5	140	3.54
7	0.94	0.067	1.8	1.06	220	1.4	1.4	180	2.38
8	0.32	0.067	–	1.47	–	1.9	1.8	80	–

ДМФА + LiCl в пределах погрешности совпадают, а для низкомолекулярных образцов – существенно различаются. Степень ассоциации полимера в ДМФА ослабевает с увеличением $M_{D\eta}$, определенной в смешанном растворителе ДО + ЦГ, и с повышением содержания LiCl.

Как видно на рис. 4 и в табл. 2–4, характеристические вязкости одних и тех же образцов в ДМФА + LiCl и ДО + ЦГ близки между собой для неассоциированных и ассоциированных частиц. Рассматривая ассоциированные частицы как сплошные эллипсоиды, можно воспользоваться представлениями, развитыми W. Kuhn, H. Kuhn и R. Simha [38, 39] для суспензии таких частиц в растворе. Согласно формуле

$$[\eta] = \frac{N_A V}{M} \nu(p) = \bar{V} \nu(p), \qquad (2)$$

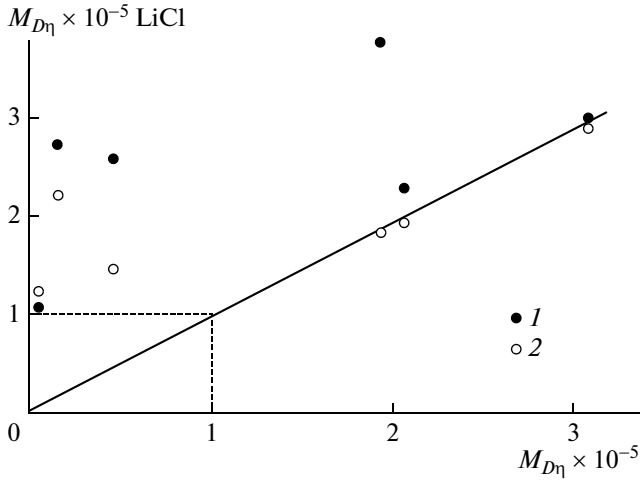


Рис. 3. Сравнение $M_{D\eta}$, найденных в смеси ДО + ЦГ и ДМФА + LiCl. Концентрация LiCl 0.1 (*1*) и 0.3 моль/л (*2*).

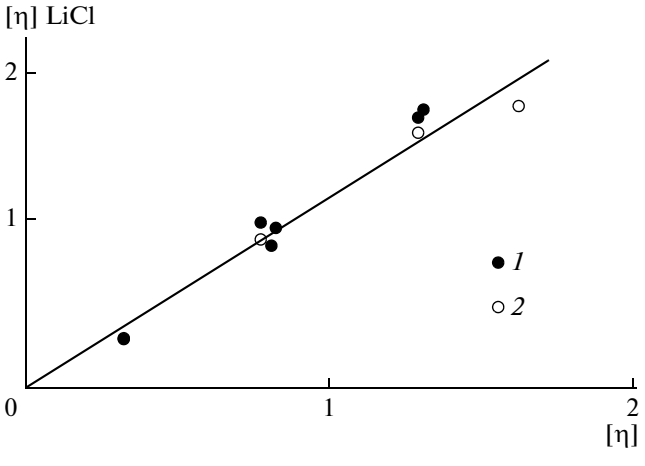


Рис. 4. Сравнение характеристической вязкости, измеренной в смеси ДО + ЦГ и ДМФА + LiCl. Концентрация LiCl 0.1 (*1*) и 0.3 моль/л (*2*).

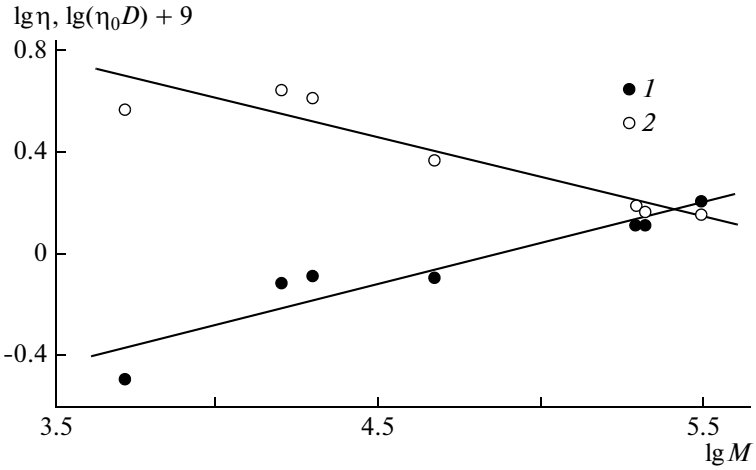


Рис. 5. Зависимости lg[η] (*1*) и $\lg(\eta_0 D)$ (*2*) от $\lg M_{D\eta}$ для ПААУК в смеси ДО + ЦГ.

где V – объем частицы, $\nu(p)$ – функция асимметрии эллипсоидальной частицы, p – отношение осей эллипсоида, $\bar{V}$ – удельный парциальный объем частицы, увеличение степени ассоциации сопровождается уменьшением степени асимметрии частиц, а соответственно, $\nu(p)$ и [η]. При этом не исключено, что за счет компактизации ассоциатов может меняться и второй сомножитель (в уравнении (2)).

На рис. 5 приведены зависимости lg[η] и $\lg(\eta_0 D)$ от lg$M$. Уравнения Марка–Куна–Хаувинка для смеси ДО + ЦГ = 1 : 1 при 24°C в интервале $M = (52–308) \times 10^3$ (степени полимеризации от 20 до 1200) имеют вид

$$[\eta] = 0.028 \times M^{0.32} \text{ (дл/г)}$$
$$\eta_0 D = 2.51 \times 10^{-8} M^{-0.42} \qquad (3)$$

Малые по модулю показатели степени этих уравнений для [η] и $\eta_0 D$ типичны для компактных молекулярных клубков малой асимметрии (для молекул с большим эффективным гидродинамическим диаметром).

Анализ результатов гидродинамических исследований полимера в смешанном растворителе выполнен в рамках червеобразной модели макромолекулы [40–42].

На рис. 6 приведены зависимости $\eta_0 DM/RT$ и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$. Множитель A_0/R введен для совмещения по оси ординат величин, рассчитанных из коэффициентов диффузии D и характеристической вязкости [η]. Обе зависимости укладываются на общую прямую согласно уравнению

$$\eta_0 DM/RT = (A_0/R) \times \left(M^2/[\eta]\right)^{1/3} =$$
$$= (PN_A)^{-1} (M_0/\lambda A)^{1/2} M^{1/2} + \qquad (4)$$
$$+ (M_0/3\pi N_A \lambda) \times [\ln(A/d) - 1.0561],$$

где M_0 – ММ повторяющейся единицы цепи, $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см – длина повторяющейся единицы, A – длина сегмента Куна цепи, d – диаметр цепи, η_0 – вязкость растворителя, $P = 5.11$ – теоретическая константа, остальные величины имеют общепринятый смысл. Из наклона прямой получена длина сегмента Куна $A = 100 \times 10^{-8}$ см, а из отсекаемого отрезка (свободный член уравнения) – диаметр цепи $d = 95 \times 10^{-8}$ см. Полученное значение d для данной химической структуры велико, что может быть связано с большой погрешностью определения отсекаемого отрезка на оси абсцисс.

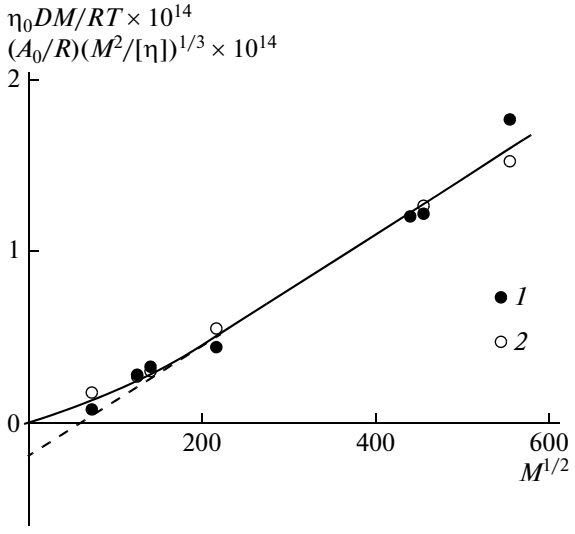


Рис. 6. Зависимости $\eta_0 DM/RT$ (*1*) и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ (*2*) от $M^{1/2}$ для ПААУК в смеси ДО + ЦГ.

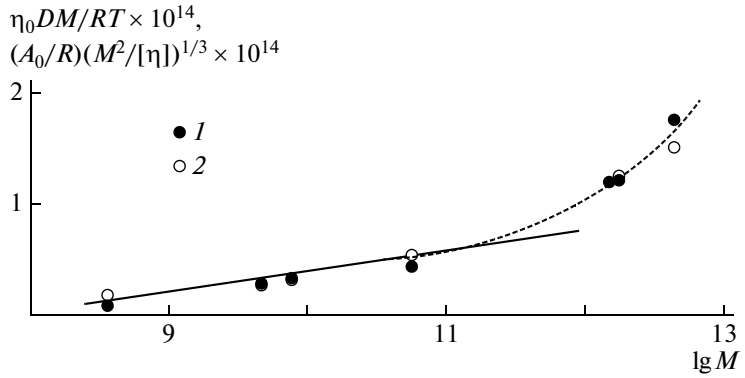


Рис. 7. Зависимости $\eta_0 DM/RT \times 10^{14}$ (*1*) и $(A_0/R) \times (M^2/[\eta])^{1/3} \times 10^{14}$ (*2*) от ln$M$ для образцов ПААУК в смеси ДО + ЦГ.

Как следует из табл. 2, ряд образцов имеет невысокие ММ. Это позволяет для описания их гидродинамических свойств воспользоваться моделью слабоизогнутого цилиндра, которая является частным случаем обобщенной червеобразной цепи в области малых степеней свернутости. По вискозиметрическим и диффузионным измерениям можно определить длину проекции мономерного звена цепи λ на направление вытянутости молекулы. Линейный участок полулогарифмических зависимостей $\eta_0 DM/RT \times 10^{14}$ и $(A_0/R) \times (M^2/[\eta])^{1/3} \times 10^{14}$ от ln(M), приведенных на рис. 7, соответствует слабо вытянутой конформации молекулы в области малых ММ, описываемой линейным уравнением [43]

$$\eta_0 DM/RT = (A_0/R) \times \left(M^2/[\eta]\right)^{1/3} = \\ = (M_L/3\pi N_A)\left[\ln(M) - \ln(M_L d) + 0.3863\right] \quad (5)$$

Из наклона линейного участка определена величина $M_L = M_0/\lambda = 1.02 \times 10^{10}$. При $M_0 = 255$ для λ получаем значение, равное 2.5×10^{-8} см, что совпадает с длиной повторяющейся единицы цепи. Диаметр макромолекулы, рассчитанный по свободному члену уравнения, $d = 45 \times 10^{-8}$ см. Это значение лучше согласуется с химическим строением ПААУК, нежели величина 95×10^{-8}, полученная выше.

Найденное значение A можно сравнить с результатами оценки этого параметра для гребнеобразного полидецилакрилата (**ПДА**). При такой же длине бокового радикала для ПДА $A = 55 \times 10^{-8}$ см из данных по поступательному трению в гептане и $A = 38 \times 10^{-8}$ см (гептан), 45×10^{-8} см (декалин) и 35×10^{-8} см (бутилацетат, θ-растворитель при 15°C) из вискозиметрических данных [44]. Таким образом, длина сегмента Куна ПААУК в 2 раза выше таковой для ПДА, что, возможно, связано с влиянием амидных группировок в боковых заместителях ПААУК, приводящих к возрастанию равновесной жесткости основной макромолекулярной цепи.

Полимер ПААУК, синтезированный при c = = 5% (образец 2), был исследован нами методом АСМ.

Картина адсорбции полимера при его нанесении из растворов в ДМФА сильно зависела от способа нанесения и плохо воспроизводилась от образца к образцу. Так, при нанесении методом выдерживания пластины слюды в растворе с последующим споласкиванием чистым растворителем удавалось наблюдать глобулярные объекты высотой 6–10 нм и радиусом основания 30–60 нм (рис. 8а), однако в образце всегда присутствовали и крупные частицы. При нанесении стандартным методом центрифугирования наблюдались кластеры частиц высотой 60–100 нм и радиусом основания до 300 нм (рис. 8б). Эти данные подтверждают склонность ПААУК к ассоциации в ДМФА. При нанесении на слюду из растворов в смешанном растворителе достаточно хорошо и равномерно по всей площади пластины воспроизводилась картина, приведенная на рис. 8в, характерной особенностью которой является наличие “проходных” цепей.

Объем частиц был рассчитан из данных АСМ в приближении сегмента шара при следующих параметрах: в ДМФА высота 6 нм, радиус основания 50 нм и объем 2.4×10^4 нм^3 (рис. 8а), в ДМФА высота 70 нм, радиус основания 200 нм и объем 2.9×10^6 нм^3 (рис. 8б), в смешанном растворителе высота 11 нм, радиус основания 50 нм и объем 4.4×10^4 нм^3 (рис. 8в). Если принять плотность полимера 1 г/см^3, то ММ частиц составит 3.9×10^5 (рис. 8а), 7.6×10^7 (рис. 8б) в ДМФА и 7.3×10^5 в смешанном растворителе (рис. 8в), что по порядку величины соответствует измеренным значениям. Средний радиус частицы, рассчитанный из ее

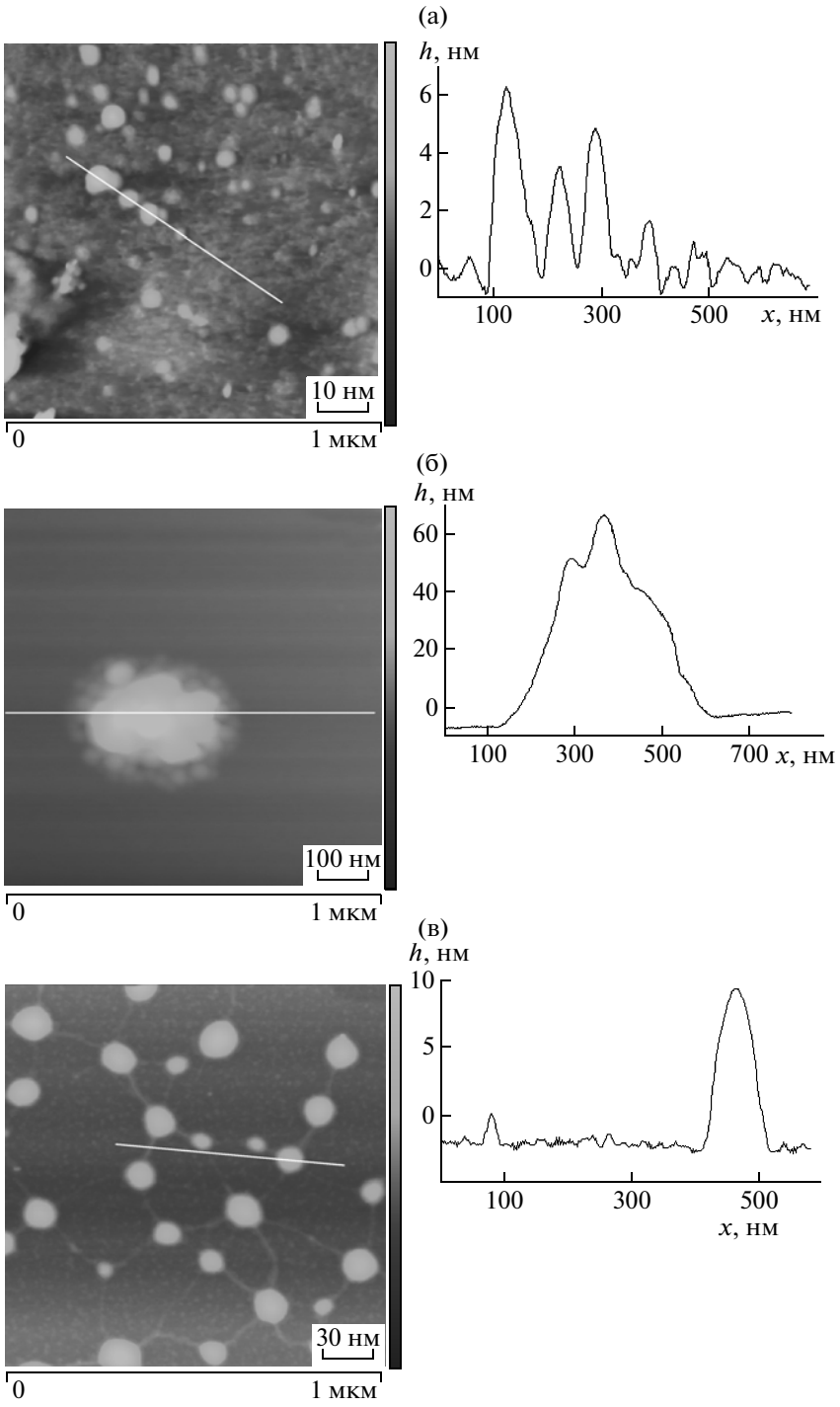


Рис. 8. АСМ-изображения ПААУК на слюде при нанесении из раствора в ДМФА (а, б) и смеси ДО + ЦГ (в).

объема в предположении сферической формы, равен 18 нм (рис. 8а – изолированная молекула) и 103 нм (рис. 8б – кластер) в ДМФА и 22 нм в смешанном растворителе (рис. 8в). Эти значения хорошо согласуются с оценками гидродинамического радиуса R_h (R_h = 18 нм в ДМФА + 0.3 M LiCl и 16 нм в ДО + ЦГ), полученными из данных по поступательной диффузии и динамическому светорассеянию для того же образца.

Таким образом, в работе показана возможность получения в мицеллярном растворе полимерных ПАВ разной ММ. Детально исследована растворимость синтезированных полимеров в различных растворителях и показана склонность

макромолекул к ассоциированию. Определены основные конформационные параметры ПААУК (равновесная жесткость и эффективный гидродинамический диаметр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagai K.* // Trends Polym. Sci. 1996. V. 4. № 4. P. 122.
2. *Summers M., Elastoe J.* // Adv. Colloid Int. Sci. 2003. V. 100–102. P. 137.
3. *Wang J., Warner I.M.* // Anal. Chem. 1994. V. 66. № 21. P. 3773.
4. *Palmer C., McCarney J.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1044. № 1-2. P. 159.
5. *Fujimoto C., Fujise Y., Kawaguchi S.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 871. № 1-2. P. 415.
6. *Tian L., Yam L., Wang J., Tat H., Uhrich K.E.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 14. P. 2317.
7. *Leydet A., Barthelemy P., Boyer B., Lamaty G., Roque J.P., Bousseau A., Evers M., Henin Y., Snoeck R., Ikeda S., Reymen D., De Clercq E.* // J. Med. Chem. 1995. V. 38. № 13. P. 2433.
8. *Leydet A., Barragan V., Boyer B., Montéro J.L., Roque J.P., Witvrouw M., Este J., Snoeck R., Andrei G., De Clercq E.* // J. Med. Chem. 1997. V. 40. № 3. P. 342.
9. *Yan F., Texter J.* // Soft. Matter. 2006. V. 2. № 2. P. 109.
10. *Gerber M.J., Walker L.M.* // Langmuir. 2006. V. 22. № 3. P. 941.
11. *Miller S.A., Ding J.H., Gin D.L.* // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 1999. V. 4. № 5. P. 338.
12. *Hentze H.-P., Kaler E.W.* // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 2003. V. 8. № 2. P. 164.
13. *Medalia A.I., Freedman H.H.* Pat. US2874151 USA. 1959.
14. *Gan L.M., Chew C.H.* // J. Dispersion Sci. Technol. 1984. V. 5. № 2. P. 179.
15. *Yeoh K.W., Chew C.H., Can L.M., Koh L.L., Teo H.H.* // J. Macromol. Sci. A. 1989. V. 26. № 4. P. 663.
16. *Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L.* // Polym. Bull. 1989. V. 22. № 2. P. 123.
17. *Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L., Ng S.C.* // J. Macromol. Sci. A. 1990. V. 27. № 6. P. 711.
18. *Gan L.M., Yeoh K.W., Chew C.H., Koh L.L., Tan T.L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 1. P. 225.
19. *Imae T., Chew C.H., Gan L.M.* // Colloids Surf. 1991. V. 61. P. 75.
20. *Yeoh K.W., Chew C.H., Tan T.L., Koh L.L.* // Environ. Monitoring Assessment. 1991. V. 19. № 1–3. P. 215.
21. *Kramer M.C., Farmer-Welch C.G., McCormick C.L.* // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 999.
22. *Kramer M.C., Welch C.G., Steger J.R., McCormick C.L.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5248.
23. *Roy S., Dey J.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 23. P. 9625.
24. *Roy S., Dey J.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 23. P. 10362.
25. *Nayak R.R., Roy S., Dey J.* // Polymer. 2005. V. 46. № 26. P. 12401.
26. *Nayak R.R., Roy S., Dey J.* // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 285. № 2. P. 219.
27. *Roy S., Dey J.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2006. V. 79. № 1. P. 59.
28. *Roy S., Dey J.* // J. Colloid. Int. Sci. 2007. V. 307. № 1. P. 229.
29. *Zorin I.M., Reznichenko T.S., Bilibin A.Y.* // Polym. Bull. 2006. V. 57. № 1. P. 57.
30. *Цветков Н.В., Филиппов С.К., Кудрявцева Т.М., Иванова В.О., Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 692.
31. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
32. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
33. *Егоров В.В., Батракова Е.В., Ксенофонтова О.Б., Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1854.
34. *Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1587.
35. *Egorov V.V.* // J. Polym. Sci. A. 1995. V. 33. № 10. P. 1727.
36. *Hamid S., Sherrington D.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. № 12. P. 936.
37. *Walker L.M., Kuntz D.M.* // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 2007. V. 12. № 3. P. 101.
38. *Kuhn W., Kuhn H.* // Helf. Chim. Acta. 1945. V. 28. № 7. P. 1533.
39. *Simha R.* // J. Phys. Chem. 1940. V. 44. № 1. P. 25.
40. *Yamakawa H., Fujii M.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
41. *Yamakawa H.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
42. *Yamakawa H., Fujii M.* // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
43. *Narisuye T., Motowoka M., Fujita H.* // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 407.
44. *Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шибаев В.П., Петрухин Б.С.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2226.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 668–673

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

УДК 541.64:546.621

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛЯ ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ С НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ПОЛИ-4-ВИНИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ[1]

© 2011 г. И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, Е. В. Рыбакова

Волгоградский государственный технический университет

400066 Волгоград, пр. Ленина, 28

Поступила в редакцию 25.02.2010 г.
Принята в печать 20.12.2010 г.

Изучено взаимодействие золя полигидроксохлорида алюминия с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты. Показано, что в разбавленных водных растворах с pH 4.6 золь полигидроксохлорида алюминия образует с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты нерастворимые полимер-коллоидные комплексы постоянного состава. Методами потенциометрического титрования установлено, что взаимодействие между частицами золя полигидроксохлорида алюминия и линейными макромолекулами полиэлектролита происходит за счет солевых связей, образующихся между противоположно заряженными группами на поверхности частиц и звеньями линейного полиэлектролита. Определен состав полимер-коллоидного комплекса и рассчитана степень превращения в реакции золь полигидроксохлорида алюминия–натриевая соль поли-4-винилбензолсульфокислоты. Изучено влияние различных электролитов на устойчивость полимер-коллоидного комплекса.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие линейных макромолекул с заряженными частицами в последние годы привлекает внимание ученых в качестве возможного подхода к получению гибридных материалов на основе процессов самосборки [1–6] и приобретает все большую практическую направленность [7–13]. Интерес в этом направлении обусловлен еще и тем, что получаемые при этом так называемые полимер-коллоидные комплексы (**ПКК**) формируются самопроизвольно при смешении компонентов за счет нековалентных взаимодействий, из которых электростатические являются наиболее дальнодействующими [14]. Это определяет легкость образования полиэлектролитных комплексов и развитость исследований в данном направлении [3–10, 15, 16].

Особенность ПКК состоит в том, что они появляются в дисперсных системах в условиях межфазных взаимодействий. Изучение взаимодействия золей полигидроксохлорида алюминия (**ПГХА**) с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты (**ПВБСК-Na**) является продолжением исследований закономерностей комплексообразования противоположно заряженных наноразмерных частиц и линейных полиэлектролитов, начало которым положено в работах [17–19]. Исследования в этой области важны как с точки зрения понимания процессов, происходящих при адсорбции фрагментов макромолекул на наноразмерных коллоидных частицах твердой фазы, так и получения новых гибридных материалов и реагентов со специфическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПГХА получали из алюминиевого сплава по методу [20] в виде водного раствора. Содержание алюминия 12.6 мас. %, атомное отношение Cl : Al = 0.46. ПГХА из водного раствора осаждали в ацетон, отфильтровывали и сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. По данным ДТА и ТГА он соответствовал формуле $n[Al_2(OH)_5Cl \cdot 3H_2O]$.

По данным малоуглового рентгеновского рассеяния, водная дисперсия ПГХА представляет собой смесь двух типов коллоидных частиц, сильно различающихся размером (4.6 и 60 нм). Объемное содержание частиц с размером 60 нм не превышает 1% от объема всех рассеивающих частиц. Частицы с размером 4.6 нм представляют собой плотные субъединицы нитеподобной пространственной структуры с фрактальной размерностью $d_f \approx 1.0$ [21].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00709-а) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1674.2008.3).

E-mail: rector@vstu.ru (Новаков Иван Александрович).

Водный раствор ПВБСК-Na получали радикальной полимеризацией натриевой соли 4-винилбензолсульфокислоты. Использовали натриевую соль 4-винилбензолсульфокислоты фирмы "Alfa Aesar" (США) с содержанием основного вещества 90%. Инициатором служил дважды перекристаллизованный персульфат калия. Характеристическую вязкость [η] полученной ПВБСК-Na измеряли в 0.5 моль/л растворе NaCl при 25°C согласно методике [22]. Молекулярная масса ПВБСК-Na, рассчитанная по уравнению [22]

$$M = 0.174 \times 10^4 [\eta],$$

составила 8×10^5.

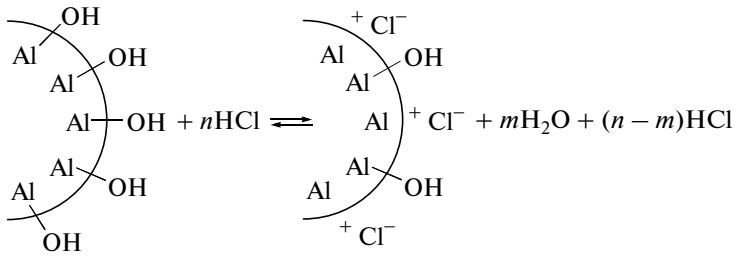
Концентрацию ПВБСК-Na в растворах находили, измеряя оптическую плотность растворов при $\lambda = 225$ нм на спектрофотометре СФ-2000 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1.0 см. Определение количества заряженных поверхностных групп в частицах ПГХА и изучение реакции комплексообразования между ПВБСК-Na и ПГХА проводили методом потенциометрического титрования с помощью pH-метра pH 300 ("HANNA Instruments", США) со стеклянным электродом HI 1131 и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

Для изучения влияния концентрации низкомолекулярных электролитов на устойчивость образующегося ПКК использовали NaCl и NaOH квалификации ч.д.а.

Для приготовления всех водных растворов применяли бидистиллированную воду. Все исследования проводили при температуре 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

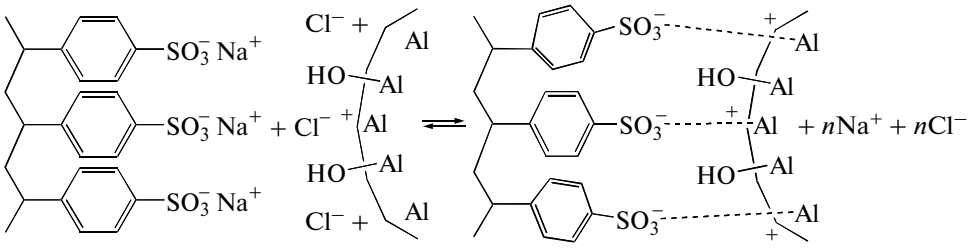
В данной работе изучено взаимодействие положительно заряженных частиц ПГХА с ПВБСК-Na в разбавленных водных растворах при pH 4.6. В кислой среде ионы водорода вступают во взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами частиц ПГХА с образованием воды. В результате чего поверхностные атомы алюминия приобретают положительный заряд



(1)

Концентрацию положительно заряженных поверхностных атомов алюминия определяли потенциометрическим методом, титруя водный раствор ПГХА (объем 50 мл и концентрация 0.005 моль/л по Al) раствором NaOH (концентрация 0.05 моль/л) (рис. 1). Исследование показало, что положительно заряженные поверхностные атомы алюминия составляют половину от всего количества атомов алюминия в растворе.

Реакцию взаимодействия частиц ПГХА с полианионом, приводящую к образованию солевых связей между положительно заряженными атомами алюминия и отрицательными сульфонатными группами в ПВБСК-Na, можно представить схемой



(2)

Для изучения реакций ПВБСК-Na–ПГХА были приготовлены смеси водных растворов ПВБСК-Na и ПГХА с составами смесей $Z = 2.0$, 1.5 и 0.7. Под составом смеси будем понимать отношение общего числа положительно заряженных атомов алюминия в исходном растворе ПГХА $[Al^+]$, расположенных на поверхности частиц золя ПГХА, к числу ионогенных групп полимера $[SO_3^-]$, введенного в раствор ($Z = [Al^+] : [SO_3^-]$). Смеси ПГХА и ПВБСК-Na готовили таким образом, чтобы концентрация ПГХА по поверхност-

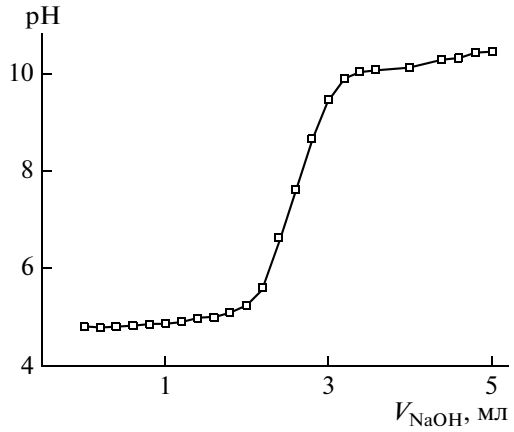


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования водного раствора ПГХА с концентрацией 0.005 моль/л по Al водным раствором NaOH с концентрацией 0.05 моль/л.

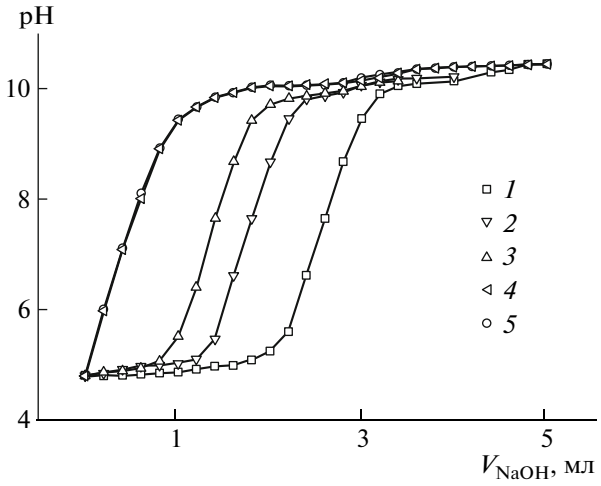


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования водных растворов ПГХА, ПВБСК-Na и их смесей раствором NaOH с концентрацией 0.1 моль/л; *1* – ПГХА; *2*, *3* и *4* – растворы смесей ПВБСК-Na и ПГХА с $Z = 2.0$, 1.5 и 0.67 соответственно; *5* – ПВБСК-Na.

ным атомам [Al^+] во всех растворах смесей была одинаковой (0.005 моль/л), а концентрация ПВБСК-Na изменялась так, чтобы в итоге получились растворы с указанными составами *Z*. Отметим, что уменьшение pH приводит к изменению размеров частиц золя и степени изрезанности их поверхности [21]. По-видимому, изменение pH в щелочную сторону помимо уменьшения заряда поверхности частиц может сопровождаться изменением размеров и форм самих частиц ПГХА. В работе [18] было показано, что размер частиц влияет на состав и растворимость комплексов кватернизованного поли-4-винилпиридина с золями поликремниевой кислоты. Именно поэтому перед смешением водных растворов ПВБСК-Na и ПГХА pH растворов ПВБСК-Na доводили до pH исходного ПГХА (4.6).

Далее приготовленные смеси были оттитрованы водным раствором NaOH с концентрацией 0.1 моль/л. На рис. 2 представлены кривые потенциометрического титрования смесей ПВБСК-Na и ПГХА с разными *Z*, а также водных растворов ПГХА и ПВБСК-Na. Объем титруемых растворов чистых компонентов и их смеси 50 мл. На рис. 2 видно, что кривые титрования смесей ПВБСК-Na–ПГХА смещены влево относительно кривой титрования ПГХА. Причем чем меньше *Z*, тем больше смещение. Различие кривых потенциометрического титрования однозначно свидетельствует о том, что взаимодействие ПВБСК-Na–ПГХА имеет электростатическую природу и действительно может быть представлено схемой (2). Также можно сделать вывод, что атомы алюминия на поверхности частицы, образовавшие солевые связи с макромолекулами ПВБСК-Na, исключаются из процесса последующего титрования водным раствором NaOH.

При смешении водных растворов ПГХА и ПВБСК-Na появляются осадки, что свидетельствует об образовании стехиометрического ПКК. Для определения состава ПКК $\varphi_{хар}$ были приготовлены смеси водных растворов ПВБСК-Na (pH 4.6) и ПГХА (pH 4.6) с $Z = 0.15$, 0.3, 0.45, 0.6. Под составом ПКК $\varphi_{хар}$ понимается отношение числа положительно заряженных групп Al^+, расположенных на поверхности частицы, к числу звеньев ПВБСК-Na в частице ПКК: $\varphi = [Al^+]_{ПКК} : [SO_3^-]_{ПКК}$. Осадки отделяли на препаративной ультрацентрифуге. Далее методом, описанным в Экспериментальной части, определяли концен-

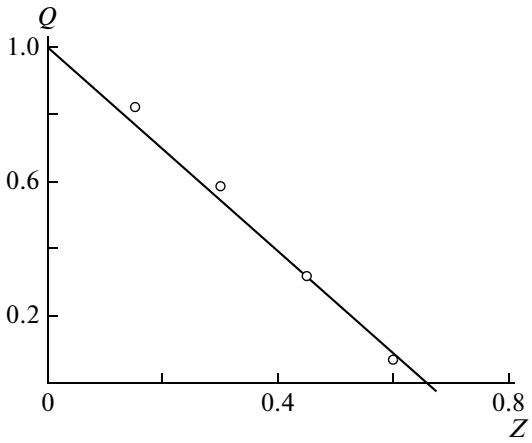


Рис. 3. Зависимость доли свободной (не связанной в комплекс) ПВБСК-Na *Q* от состава смеси *Z*.

трацию непрореагировавшей ПВБСК-Na в супернатанте. По полученным данным строили график зависимости доли ПВБСК-Na, остающейся в супернатанте, от состава реакционной смеси Z (рис. 3).

Точка пересечения прямой на рис. 3 с осью абсцисс соответствуют такому составу смеси Z, при котором ПВБСК-Na и ПГХА количественно связываются друг с другом в стехиометричный ПКК с $\varphi_{хар} = 0.67$, и в растворе не остается свободной полимерной кислоты. Зависимость доли несвязанного полианиона от состава смеси линейна, что свидетельствует о накоплении в осадке поликомплекса ПВБСК-Na–ПГХА постоянного состава. Комплексонометрическим методом анализа [23] установлено, что ПГХА также отсутствует в надосадочной жидкости.

ПГХА, добавленный в реакционную смесь в количестве, превышающем $\varphi_{хар}$, не взаимодействует с выпавшим в осадок ПКК. На рис. 4 приведена зависимость концентрации золя ПГХА, остающегося в надосадочной жидкости после отделения ПКК, $c_{ост}$ от концентрации золя, введенного в реакционную смесь, c_0. Данная зависимость линейна, и ее угловой коэффициент равен единице. Прямая не проходит через начало координат. Точка пересечения прямой с осью абсцисс соответствует количеству ПГХА, вступившего во взаимодействие с ПВБСК-Na с образованием поликомплекса. Состав такого поликомплекса совпадает с $\varphi_{хар}$. Концентрацию ПГХА в супернатанте определяли комплексонометрическим методом [23].

Используя данные потенциометрического титрования и результаты измерения составов ПКК, можно рассчитать степень превращения в реакции ПВБСК-Na–ПГХА. По аналогии с реакциями между линейными синтетическими полиэлектролитами [24] степень превращения можно выразить в виде отношения числа P ионогенных групп линейного полиэлектролита и частиц ПГХА, образовавших солевые связи друг с другом, к общему числу ионогенных групп каждого из компонентов, включенных в частицы ПКК:

$$\theta_{ПВБСК\text{-}Na} = \frac{P}{[SO_3^-]_{ПКК}} \quad \theta_{ПГХА} = \frac{P}{[Al^+]_{ПКК}},$$

где $[SO_3^-]_{ПКК}$ – число ионогенных групп полианиона, включенного в ПКК; $[Al^+]_{ПКК}$ – число положительно заряженных групп ПГХА, включенного в ПКК.

Соотношение положительно заряженных групп ПГХА и звеньев полианиона в частицах ПКК полагали равным характеристическому. Число солевых связей между макромолекулами ПВБСК-Na и частицами ПГХА определяли из кривой потенциометрического титрования водного раствора ПКК характеристического состава.

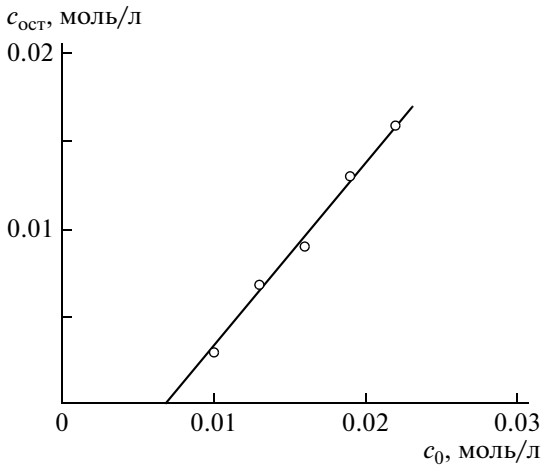


Рис. 4. Зависимость концентрации ПГХА, остающегося в надосадочной жидкости после отделения ПКК, $c_{ост}$ от концентрации ПГХА, введенного в реакционную смесь, c_0.

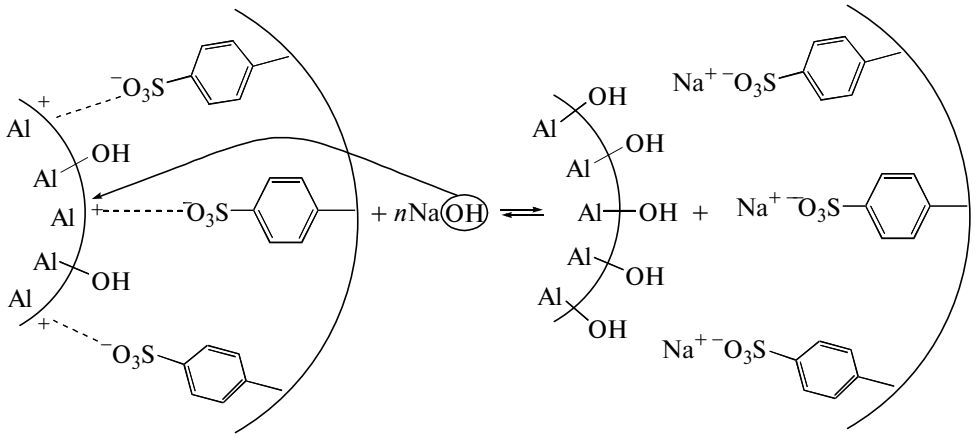
Исследование показало, что кривая потенциометрического титрования ПКК характеристического состава совпадает с кривой потенциометрического титрования воды с таким же pH. Это позволяет утверждать, что все ионизованные группы, расположенные на поверхности частиц ПГХА, образовали солевые связи с отрицательно заряженными группами ПВБСК-Na. В результате расчета было установлено, что степень превращения в реакции в расчете на ПГХА $\theta_{ПГХА} = 1$, а в расчете на ПВБСК-Na $\theta_{ПВБСК\text{-}Na} = 0.67$.

Исследования, проведенные в работе [25], показали, что концентрация низкомолекулярной соли оказывает сильное влияние как на устойчивость, так и на стехиометрию полиэлектролитных комплексов, образованных линейными противоположно заряженными макромолекулами. Чтобы установить влияние концентрации низкомолекулярного электролита NaCl на устойчивость ПКК ПВБСК-Na с частицами ПГХА, были приготовлены смеси ПВБСК-Na с ПГХА с $Z = \varphi_{хар}$ и разной концентрацией NaCl, вплоть до $c_{NaCl} = 6$ моль/л. Растворения осадка, представляющего собой ПКК, не произошло даже при максимальной ионной силе. Далее осадки ПКК были отделены на препаративной ультрацентрифуге, а в полученных супернатантах было определено содержание ПВБСК-Na и ПГХА; они полностью отсутствовали в супернатанте. Таким образом, добавление NaCl к ПКК ПВБСК-Na–ПГХА не приводит к его разрушению и не вызывает изменения его состава.

NaCl является индифферентным электролитом по отношению к частицам ПГХА. В отличие от него NaOH представляет собой неиндифферентный электролит для частиц ПГХА. Ионы

OH^-, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, образуют ковалентные связи с положительно заряженными атомами алюминия. Следовательно, ионы OH^- будут являться более сильными конкурентами за место у положительно заряженных атомов алюминия на поверхности частиц ПГХА, чем ионы Cl^-. На рис. 5 представлена зависимость доли свободного ПВБСК-Na в супернатанте от pH при добавлении NaOH к смеси ПВБСК-Na и ПГХА с $Z = \varphi_{хар}$.

Видно, что переход ПВБСК-Na из осадка в раствор наблюдается в интервале $10 < pH < 12$, где также происходит и растворение осадка. Разрушение ПКК можно представить с позиций классического химического равновесия в виде схемы



(3)

Нами было проведено исследование устойчивости ПКК в сильно кислых средах. Так, при $pH \longrightarrow 0$ происходит растворение осадка и выделение ПВБСК-Na, что, как известно из литературы по формам Al^{3+} при различных pH, связано с частичным или полным растворением частиц ПГХА, сопровождающимся разрушением ПКК.

Установлено, что при смешении кислых водных растворов ПВБСК-Na и ПГХА образуется нерастворимый ПКК с постоянным составом, не зависящим от соотношения реагентов. Показано, что комплекс образуется за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных атомов алюминия, расположенных на поверхности частиц ПГХА, и отрицательно заряженных сульфонатных групп линейного полиэлектролита. Рассчитана степень превращения в межмолекулярной реакции ПВБСК-Na–ПГХА. Увеличение инонной силы раствора путем введения индифферентного по отношению к частицам ПГХА электролита (NaCl) не вызывает разрушения ПКК. Введение неиндифферентного по отношению к частицам ПГХА электролита (NaOH или HCl) приводит к разрушению ПКК. Это лишний раз подтверждает электростатический характер взаимодействия ПВБСК-Na и частиц ПГХА.

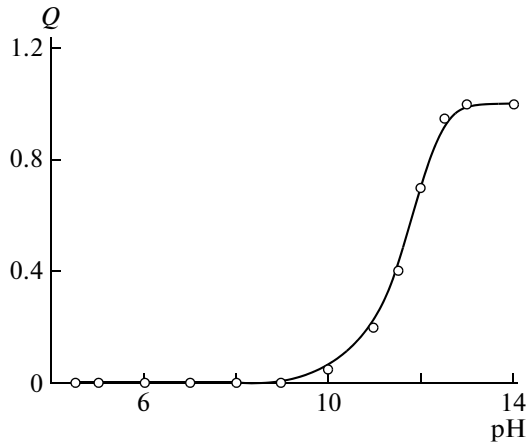


Рис. 5. Зависимость доли свободной ПВБСК-Na Q в супернантанте от среды pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
2. *Mori H., Muller A.N., Klee J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 2712.
3. *Pergushov D.V., Remizova E.V., Feldthuzen Y., Zezin A.B., Miller A.M., Kabanov V.A.* // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 8043.
4. *Dubas S., Farhat T.R., Schlenott J.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 5368.
5. *Sui Zh., Schlenott J.B.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 8145.
6. *Chelushkin P.J., Lysenko E.A., Bronich T.K., Kabanov V.A., Kabanov A.V.* // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 8419.
7. *Hirai H., Yakura N.* // Polym. Adv. Technol. 2001. № 12. P. 724.
8. *Yu Y.Y., Chen W.Ch.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. P. 388.

9. *Decher G., Schlenoff I.B.* Multilayer Thin Films. Weinheim: Wiley, 2003.
10. *Serege U., Marianne S., Fubrice C., Serge S.* // Chimia. 2007. V. 61. № 7–8. P. 506.
11. *Новаков И.А., Радченко С.С., Радченко Ф.С.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 10. С. 1699.
12. *Новаков И.А., Радченко С.С., Пастухов А.С., Радченко Ф.С.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 3. С. 472.
13. *Новаков И.А., Радченко С.С., Радченко Ф.С., Озерин А.С., Караулов А.В.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 8. С. 1389.
14. *Чураев Н.В.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 26.
15. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 55. № 9. С. 1447.
16. *Petzuld G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K.* // Colloid. Polym. Sci. 1998. № 276. P. 125.
17. *Ермаков Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
18. *Касаикин В.А., Павлова Н.В., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 48. № 3. С. 452.
19. *Калюжная Р.И., Хульчаев Х.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 23. С. 257.
20. *Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Каргин Ю.Н., Мохов В.Ф., Жохова О.К., Пархоменко А.И., Отченашев П.И.* Пат. 2083495 Россия // Б.И. 1997. № 19.
21. *Озерин А.С., Радченко Ф.С., Тимофеева Г.И., Новаков И.А.* // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 145.
22. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3.
23. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 1996.
24. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
25. *Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1674.
26. Химическая энциклопедия / Под. ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 206.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 674–680

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ТЕРБИЯ В СОПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА И ВИНИЛАМИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ, В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ ПЛЕНКАХ[1]

© 2011 г. Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева, Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов, А. В. Якиманский

Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 04.06.2010 г.
Принята в печать 29.11.2010 г.

Методом свободнорадикальной сополимеризации синтезированы сополимеры N-винилкарбазола с N-виниламидами. Обнаружено, что сополимеры N-винилпирролидона и N-винилкапролактама с 12–21 мол. % звеньев N-винилкарбазола, диспергированные в матрице полиметилметакрилата, усиливают интенсивность люминесценции ионов тербия почти на два порядка по сравнению с его интенсивностью люминесценции в присутствии сополимеров с более высоким содержанием звеньев N-винилкарбазола. Предполагается, что этот эффект обусловлен конкуренцией двух фотофизических процессов – образования эксимеров и переноса энергии электронного возбуждения, протекающих в противоположных направлениях.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцирующие комплексы ионов редкоземельных элементов с полимерными лигандами представляют большой интерес для материаловедения, биотехнологии и медицины (светоизлучающие диоды, флуоресцентные маркеры, зонды) [1, 2]. Этот интерес обусловлен высокой интенсивностью люминесценции, монохроматичностью и стабильностью излучения комплексов, большим стоксовым сдвигом и большой длительностью свечения (~1000 мкс) [3]. Перспективы использования полимерных комплексов редкоземельных элементов требуют изучения механизмов переноса энергии электронного возбуждения (**ЭЭВ**) от хромофора, присоединенного к полимерной цепи, к иону редкоземельных элементов, приводящих к повышению интенсивности люминесценции; расширения круга полимерных лигандов, способствующих улучшению фотофизических, механических, термостойких свойств полимерных пленок [4]; установления особенностей взаимодействия ионов с полимерной матрицей в композитных материалах [5]. Одним из наиболее актуальных направлений использования светоизлучающих полимерных материалов является создание на их основе электролюминесцентных устройств, в которых возбуждение полимерного люминофора достигается за счет рекомбинации инжектируемых в полимерный слой электронов и дырок. Для этого необходимо сочетание в полимере люминесцентных и электропроводящих свойств. Такое сочетание может быть реализовано в сополимерах N-винилкарбазола (**ВК**), звенья которого обеспечивают дырочную проводимость [5–9], с мономерами, содержащими лигандные группы, образующими светоизлучающие комплексы с редкоземельными элементами.

В данной работе синтезированы полимерные лиганды на основе сополимеров ВК с N-виниламидами (**ВА**) [10], N-феноксифенилметакриламидом (**ФОФМА**) и метилметакрилатом (**ММА**), а также их комплексы с ионами Tb^{3+}. Установление факторов, способствующих повышению интенсивности люминесценции этих комплексов, диспергированных в полимерных пленках, изучение влияния природы полимерной матрицы на фотофизические свойства комплексов – задача настоящей работы.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений" по направлению "Электропроводящие и электроактивные полимеры" (координатор – академик А.Р. Хохлов)).

E-mail: urs@mail.macro.ru (Смыслов Руслан Юрьевич).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сополимеры ВК и N-винилкапролактама (**ВКЛ**), N-винилпирролидона (**ВП**), N-метил-N-винилацетамида (**МВАА**), ФОФМА или ММА синтезировали методом свободнорадикальной сополимеризации в ДМАА при использовании ДАК в качестве инициатора при 60°C, $c_{мон} = 2.5–4.0$ моль/л, $c_{ДАК} = (0.6–3.0) \times 10^{-2}$ моль/л. ММ для сополимеров ВК–ВКЛ и ВК–ВП с содержанием сомономерных звеньев ВК < 20 мол. % оценивали из значений характеристической вязкости раствора [η] по формулам

$$[\eta] = 3.98 \times 10^{-4} \times M^{0.56}$$

для ПВКЛ (ДМФА, 25°C) [11],

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} \times M^{0.7}$$

для ПВП (ДМФА, 25°C) [11],

а ММ сополимеров с содержанием сомономерных звеньев ВКЛ или ВП < 20 мол. % – по выражению

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} \times M^{0.58}$$

для ПВК (бензол, 25°C) [12].

Для сополимеров с содержанием звеньев ВК 20–80 мол. % в таблице указаны значения [η]. В остальных случаях для сополимеров ВК–ФОФМА, ВК–ММА и ВК–МВАА определяли только состав сополимеров с помощью УФ-спектров при λ = 346 нм (полоса поглощения ВК). Значения коэффициента экстинкции мономерных звеньев ВК принимали равным значению коэффициента экстинкции их низкомолекулярной модели ε = 3300 л/моль см.

Гомополимеры ПВК с $M = 35 \times 10^3$ и 15×10^3, а также ПВКЛ с $M = 70 \times 10^3$ синтезированы в тех же условиях, что и сополимеры.

Комплексы сополимеров с ионами Tb^{3+} исследовали в пленках, полученных из растворов в ДМФА, содержащих сополимер, ионы металла и матричный полимер (ПММА, ПС или поли-N-винилпирролидон – **ПВП**). Концентрация звеньев ВК $c_{ВК}$ в растворах для приготовления пленок была одинаковой и равной 0.02 мас. %, $c_{Tb^{3+}} = 0.035$ мас. %, $c_{пол} = 2.5$ мас. %. Раствор выливали на стеклянную подложку и сушили при 60°C в течение 18 ч. Полученные таким образом пленки содержали одинаковое количество люминесцирующих звеньев ВК в единице объема.

Спектры люминесценции пленок поли-N-винилкарбазола (**ПВК**), сополимеров и их комплексов с ионами Tb^{3+} измеряли на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (фирма PTI, Канада), используя приставку для твердотельных образцов, позволяющую снимать сигнал с поверхности, на которую падает возбуждающий свет, под углом 90°. Спектральная ширина щелей монохроматоров на входе и выходе 4 нм. Спектры люминесценции комплексов получали в режиме фосфоресценции (интервал интегрирования сигнала 200–1000 мкс). Полученные значения интенсивности люминесценции пленок приведены к одному значению усиления фотоэлектронного умножителя (**ФЭУ**). Коэффициент усиления ФЭУ контролировали по интенсивности свечения эталона. Такое приведение позволяет сравнивать эти величины для различных образцов в условных единицах.

Вязкость и ММ сополимеров N-винилкарбазола различного химического строения

Сополимер	Состав сополимера, мол. %	[η] (ДМФА, 25°C), дл/г	$M \times 10^{-3}$
ВКЛ–ВК	93 : 7		
	83 : 17	0.13	31
	79 : 21	0.16	45
	69 : 31	0.14	
	55 : 45	0.13	
	44 : 56		
	22 : 78		
	9 : 91	0.18	51
ВП–ВК	97 : 3	0.23*	40*
	89 : 11	0.42	96
	68 : 32	0.27	
	48 : 52	0.26	

* Метанол, 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что в пленках ПММА, включающих ПВК и Tb^{3+}, интенсивность люминесценции ионов Tb^{3+} (I_{543}) выше, чем в пленках ПММА, содержащих либо только Tb^{3+}, либо ионы вместе с моделью ВК. Значения I_{543} при $\lambda_{возб} = 300$ нм для пленок, содержащих модель ВК, ПВК и ПВК–ПВКЛ, соответственно равны 0, 5 и 58 усл. ед. Можно предположить, что такое усиление люминесценции связано с образованием полимерного комплекса ПВК–Tb^{3+} и возможным переносом ЭЭВ от звеньев ПВК к иону Tb^{3+}. Однако эффективность процесса переноса мала, что обусловлено особенностями как фотофизических свойств ПВК, так и структурой комплекса ПВК–Tb^{3+}. Известно [13, 14], что спектр люминесценции ПВК представлен в основном эксимерным свечением, коротковолновая полоса (365–370 нм) которого принадлежит эксимерам, образованным за счет взаимодействия частично перекрывающихся групп ВК, а длинноволновая (400–420 нм) – эксимерам, образованным за счет взаимодействия полностью перекрывающихся групп ВК.

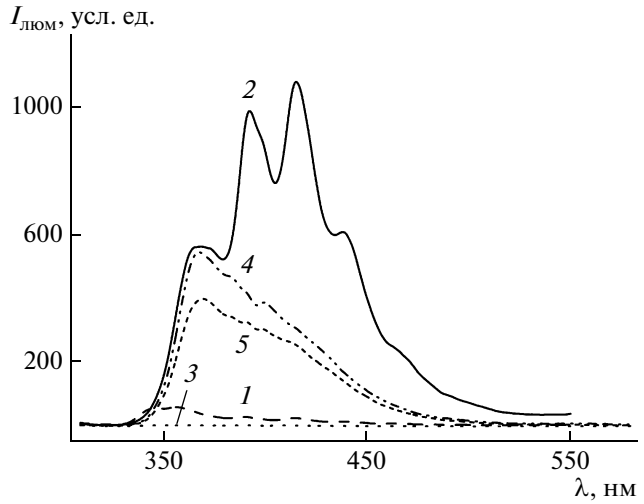


Рис. 1. Спектры люминесценции ПВКЛ-ЛМ (*1*), смеси ПВК и ПВКЛ-ЛМ (*2*), 9-антрилметилметакриламида (*3*), ПВК (*4*) и смеси ПВК и 9-антрилметилметакриламида (*5*) в пленках ПММА. Длина волны возбуждения люминесценции 300 нм. Усиление ФЭУ 500. Молекулярная масса ПВК = 15×10^3.

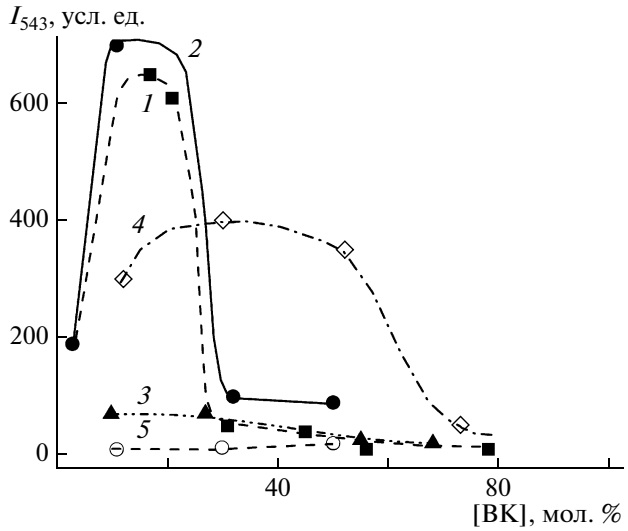


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+} от содержания звеньев ВК в сополимерах ВК–ВКЛ (*1*), ВК–ВП (*2*), ВК–МВАА (*3*), ВК–ФОФМА (*4*), ВК–ММА (*5*) в пленках ПММА. Длина волны возбуждения люминесценции 300 нм. Усиление ФЭУ 400.

Эксимеры являются "ловушками" [15] для возбуждающего света, и перенос ЭЭВ в таких системах малоэффективен: поэтому в пленках ПММА, содержащих ПВК и Tb^{3+}, интенсивность люминесценции Tb^{3+} составляет ~5 усл. ед.

Можно принять, что введение в данную систему добавок, взаимодействующих со звеньями ВК и препятствующих эксимерообразованию, будет способствовать более эффективному переносу ЭЭВ и, следовательно, более интенсивной люминесценции Tb^{3+}. Для проверки данного предположения в систему ПВК–Tb^{3+} добавили макромолекулы ПВКЛ, способные образовывать комплексы с низко- и высокомолекулярными соединениями различной природы, в том числе с ионами металлов [10], что привело к возрастанию интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+} в пленке ПММА на порядок. Для объяснения полученного результата предположили, что на эффективность переноса ЭЭВ существенное влияние оказывает изменение внутри- и межмолекулярных взаимодействий в системе, содержащей макромолекулы ПВК, ПВКЛ и Tb^{3+}. Доказательство взаимодействия между этими полимерами было получено при исследовании люминесценции смеси ПВК и ПВКЛ с ковалентно присоединенной люминесцирующей меткой (**ЛМ**) антраценовой структуры (ПВКЛ-ЛМ) в пленке ПММА. Обнаружено, что при возбуждении пленки, содержащей ПВК и ПВКЛ-ЛМ, светом с длиной волны 300 нм, при которой антрацен в обычных условиях практически не люминесцирует (рис. 1, кривые *1* и *3*), наблюдается интенсивная люминесценция с характерными для антрацена максимумами при 390 и 417 нм, а люминесценция ПВК проявляется в виде плеча при 365 нм (кривая *2*). В пленке ПММА, содержащей ПВК и модель ЛМ – низкомолекулярное производное антрацена 9-антрилметилметакриламид (кривая *4*), видна только полоса люминесценции ПВК (кривая *5*), т.е. в системе ПВК–модель ЛМ перенос ЭЭВ не происходит. Можно предположить, что переносу ЭЭВ от звеньев ВК к антраценсодержащим звеньям ПВКЛ-ЛМ способствует взаимодействие звеньев ПВКЛ с ПВК за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил.

В пленке, содержащей ПВК, ПВКЛ и Tb^{3+}, взаимодействие звеньев ПВК со звеньями ПВКЛ и ионами Tb^{3+}, по-видимому, усиливает люминесценцию за счет уменьшения эффективности эксимерообразования и возможного образования комплекса ВК–ВКЛ в возбужденном состоянии (в виде эксиплекса). Следующим этапом в получении и исследовании люминесцирующих комплексов Tb^{3+} с участием звеньев ВК и ВКЛ был переход к их сополимерам, в которых взаимодействие звеньев ВК и ВКЛ будет более вероятным, чем в смеси гомополимеров. Для этой цели были синтезированы сополимеры ВК и ВКЛ широко варьируемого состава (таблица). На рис. 2 приведена зависимость интенсивности люминесценции I_{543} ионов Tb^{3+} от состава сополимеров ВК–ВКЛ в пленках ПММА (кривая *1*). Видно, что при содержании звеньев ВК 17–21 мол. % интенсив-

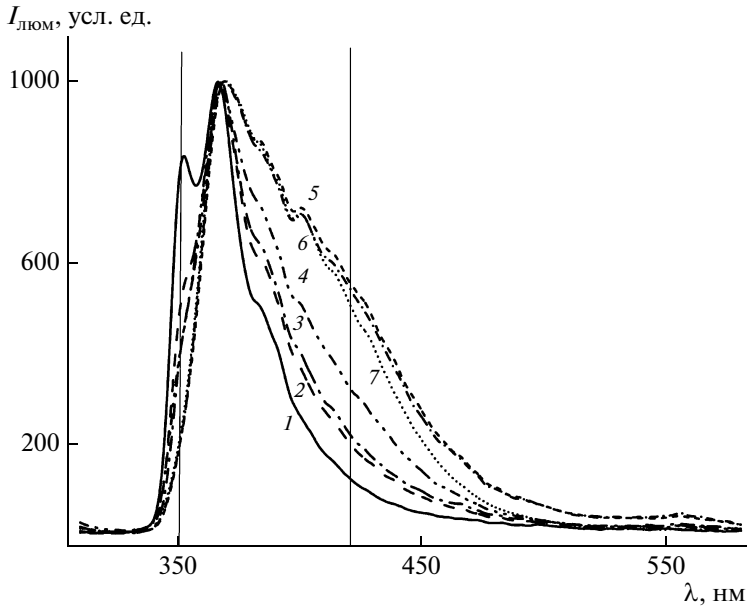


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции сополимеров ВК–ВКЛ разного состава в пленках ПММА. Содержание звеньев ВК 7 (*1*), 17 (*2*), 21 (*3*), 45 (*4*), 56 (*5*), 78 (*6*) и 100 мол. % (*7*). Длина волны возбуждения люминесценции 300 нм. Нормировка при 366 нм к 1000 усл. ед.

ность люминесценции ионов Tb^{3+} I_{543} достигает максимальных значений, затем при содержании звеньев ВК 21–30 мол. % величина I_{543} уменьшается до 50 усл. ед. и приближается к значениям, характерным для комплексов на основе ПВК. Причиной такого влияния состава сополимера (при одинаковой концентрации звеньев ВК в пленке) на интенсивность люминесценции Tb^{3+} могут быть конкурентные взаимодействия между звеньями ВК, ВКЛ и ионами Tb^{3+}. При малом содержании звеньев ВК (до 21 мол. %) взаимодействие ВК–ВКЛ преобладает по сравнению с ВК–ВК и возрастает вероятность формирования комплекса ВК–ВКЛ.

Сополимеры ВК–ВП с ионами Tb^{3+} (рис. 2, кривая *2*) ведут себя аналогично сополимерам, содержащим звенья ВКЛ. Сополимеры ВК–МВАА, в которых отсутствуют лактамные кольца, также образуют комплексы с ионами Tb^{3+} (рис. 2, кривая *3*), но их значения I_{543} на порядок ниже, чем значения I_{543} для комплексов Tb^{3+} с сополимерами, содержащими звенья ВКЛ или ВП, и слабо зависят от состава. При замене лактамных колец ВА на ароматические кольца, как, например, в сополимере ВК–ФОФМА, образование люминесцирующих комплексов с ионами Tb^{3+} наблюдается в широком интервале содержания звеньев ВК в сополимере (от 12 до 50 мол. %). В этом случае значения I_{543} ионов Tb^{3+} в 2 раза ниже по сравнению со значениями для систем, содержащих сополимеры ВК–ВКЛ или ВК–ВП.

На рис. 3 приведены спектры собственной люминесценции пленок, содержащих сополимеры ВК–ВКЛ с различным содержанием звеньев ВК. Их форма зависит от состава сополимера: с повышением содержания ВК звеньев возрастает относительный вклад в интегральную интенсивность длинноволновой полосы (420 нм), соответствующей люминесценции низкоэнергетических эксимеров с полным перекрыванием групп ВК [13]. Увеличение эффективности эксимерообразования с ростом содержания ВК звеньев препятствует переносу ЭЭВ и поэтому может приводить к уменьшению люминесценции ионов Tb^{3+} [14, 16].

Для характеристики эффективности эксимерообразования в макромолекулах со звеньями ВК был использован параметр $\chi_{экс} = I_{420}/I_{350}$, где I_{420} и I_{350} – интенсивность люминесценции эксимерной ($\lambda_{набл}$ = 420 нм) и мономерной ($\lambda_{набл}$ = = 350 нм) полос ВК [13] в спектре люминесценции сополимеров. Влияние строения сомономерного звена в исследованных сополимерах на значения параметра $\chi_{экс}$ показано на рис. 4.

Для оценки эффективности переноса ЭЭВ использовали отношение интенсивностей люминесценции ПВКЛ-ЛМ ($\lambda_{набл}$ = 417 нм) в присутствии сополимеров с различным содержанием звеньев ВК при возбуждении светом с длиной волны 300 и 365 нм:

$$\chi_{пер.эн} = I_{300}^{417}/I_{365}^{417}$$

В отсутствие переноса энергии при возбуждении светом с длиной волны 300 нм наблюдается спектр люминесценции, характерный для звеньев

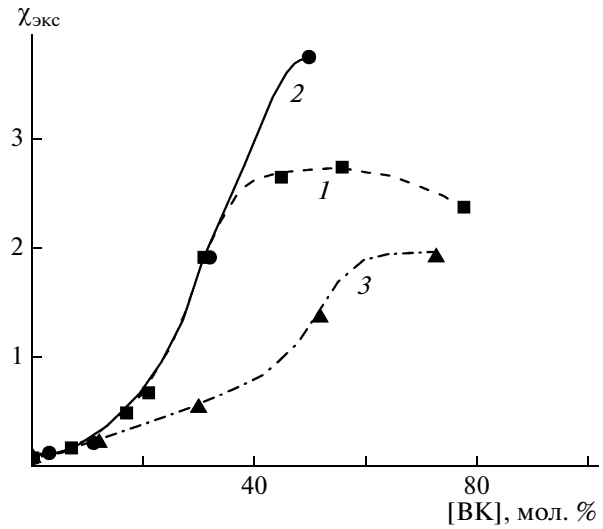


Рис. 4. Влияние строения сомономерных звеньев в сополимерах ВК–ВКЛ (*1*), ВК–ВП (*2*), ВК–ФОФМА (*3*) на эксимерообразование $\chi_{экс}$.

ВК, спектр люминесценции антрацена проявляется в виде слабых полос на соответствующей длине волн, а при возбуждении светом с длиной волны 365 нм – спектр люминесценции антрацена. На рис. 5 приведены зависимости $\chi_{экс}$ и $\chi_{пер.эн}$ от содержания звеньев ВК в сополимерах различного состава. Видно, что с уменьшением содержания звеньев ВК эффективность эксимерообразования падает, а переноса ЭЭВ растет и коррелирует с повышением интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+}. Таким образом, полученные данные показывают, что только звенья ВК, взаимодействующие со звеньями другого сомономера (ВКЛ, ВП, ФОФМА), эффективно передают иону Tb^{3+} энергию возбуждающего света ("активация" звеньев ВК). С увеличением содержания в макромолекуле звеньев ВК происходит кооперативное образование эксимеров, что связано с взаимодействием как соседних, так и удаленных по цепи звеньев ВК, в результате чего эффективность переноса энергии возбуждающего света к ионам Tb^{3+} падает до значений, характерных для комплекса ПВК–Tb^{3+}.

В сополимерах ВК–ММА значения I_{543} остаются очень низкими (8–14 усл. ед.) и практически не зависят от содержания звеньев ВК (рис. 2, кривая *5*). Включение звеньев ММА препятствует формированию низкоэнергетических эксимеров между звеньями ВК (рис. 6, кривая *4*). Следует отметить, что спектры собственного свечения сополимера ВК–ММА (50 : 50) подобны спектрам сополимера ВК–ВКЛ (17 : 83), но различие в значениях I_{543} указывает на неэффективность внутримолекулярного переноса ЭЭВ в случае сополимеров ВК–ММА, т.е. звенья ММА, как и звенья МВАА, не способны обеспечить эффективный перенос ЭЭВ к ионам Tb^{3+}.

Экстремальная зависимость I_{543} от состава сополимера, обнаруженная только для сополимеров ВК со звеньями, содержащими циклические структуры (ВК, ВП, ФОФМА), позволяет предположить, что эффективному внутримолекулярному переносу ЭЭВ к иону Tb^{3+} способствует образование эксиплекса между циклами – карбазольным и лактамным (ВКЛ, ВП) или бензольным (ФОФМА). Известно, что в образовании эксиплексов могут принимать участие

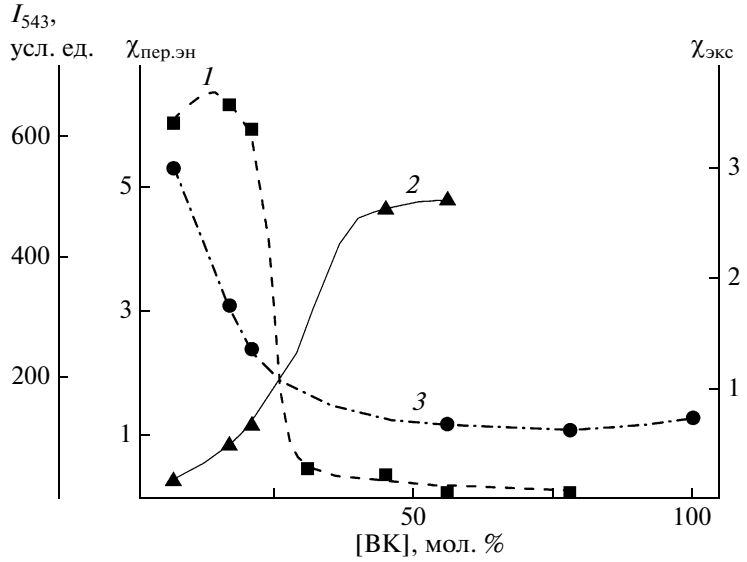


Рис. 5. Влияние содержания звеньев ВК в сополимере ВК–ВКЛ на I_{543} ионов Tb^{3+} (*1*), $\chi_{экс}$ (*2*) и $\chi_{пер.\ эн}$ (*3*).

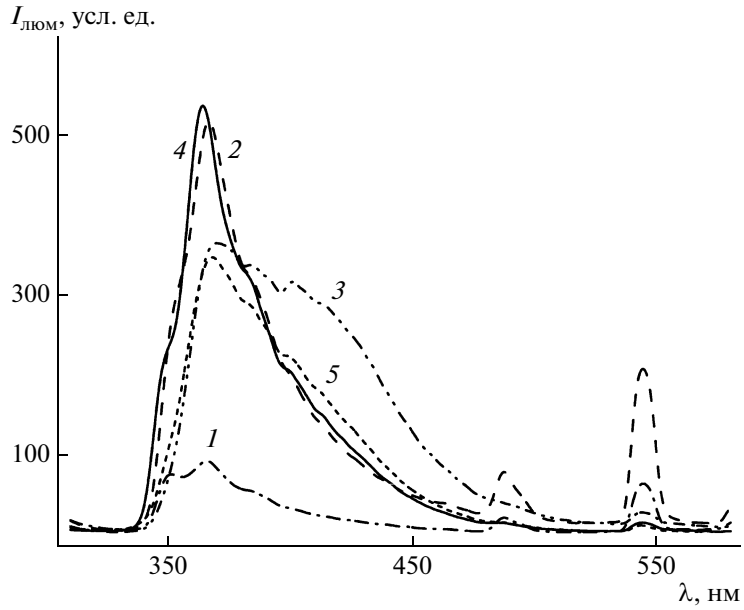


Рис. 6. Спектры люминесценции пленок ПММА, содержащих комплексы ионов Tb^{3+} с сополимерами ВК–ВКЛ (*1–3*), ВК–ММА (*4*) и гомополимером ПВК (*5*). Содержание звеньев ВК в сополимерах 17 (*1*, *2*), 91 (*3*) и 50 мол. % (*4*). Концентрация звеньев ВК в пленке 0.04 (*1*) и 0.4 мас. % (*2–5*). Длина волны возбуждения люминесценции 300 нм. Усиление ФЭУ 400.

не только ароматические системы [17]. Надо отметить, что эксиплексы и эксимеры не существуют в основном состоянии, прямым доказательством их образования может служить лишь наличие их люминесценции. Однако, если сумма констант скорости безызлучательных процессов, в которых участвуют эксиплексы, достаточно велика, то время жизни эксиплекса будет настолько мало, что его люминесценцию нельзя будет наблюдать. Если энергия образования эксиплекса меньше $k_B T$, то в данном случае также могут образовываться короткоживущие нелюминесцирующие эксиплексы [17]. Возможно, поэтому в спектрах люминесценции сополимеров не наблюдается полосы испускания эксиплекса.

Важную роль в получении люминесцирующих комплексов ионов Tb^{3+}, как оказалось, играет полимерная матрица. Было обнаружено, что в пленках ПС или ПВП значение I_{543} для комплекса Tb^{3+} с сополимером ВК–ВКЛ состава 17 : 83 равно 139 и 127 усл. ед., что заметно ниже, чем в пленках ПММА (620 усл. ед.). Этот результат указывает на существенную роль межмолекулярных взаимодействий матрица–сополимер в переносе ЭЭВ и формировании надмолекулярных структур. В матрице ПС, по-видимому, предпочтительнее взаимодействия между звеньями ВК и стирола ($\pi-\pi$-взаимодействия), а в матрице ПВП более выгодными являются взаимодействия между звеньями ВКЛ и ВП (между лактамными кольцами) по сравнению с взаимодействием звеньев ВК и ВКЛ сополимера. В обоих случаях взаимодействие сополимера с матрицей приводит к ослаблению внутримолекулярных взаимодействий между звеньями ВК и ВКЛ и соответственно к уменьшению эффективности передачи ЭЭВ. Возможно, слабая люминесценция Tb^{3+} в присутствии сополимера ВК–ММА в матрице ПММА также отчасти обусловлена взаимодействием звеньев ММА с матрицей. Этот результат необходимо принимать во внимание при формировании светоизлучающих и проводящих слоев в полимерных светодиодах [5].

Полученные в настоящей работе данные показывают, что сополимеры ВК–ВКЛ и ВК–ВП, содержащие 12–21 мол. % звеньев ВК, повышают величину I_{543} ионов тербия в матрице ПММА почти на два порядка по сравнению с I_{543} для сополимеров с более высоким содержанием звеньев ВК. Сополимеры ВК–ФОФМА с содержанием звеньев ВК до 50 мол. % усиливают I_{543} почти на порядок. Два фактора приводят к возрастанию интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+}: во-первых, уменьшение эффективности эксимерообразования между звеньями ВК за счет образования их эксиплексов с ВКЛ, ВП или ФОФМА; во-вторых, природа матрицы, взаимодействие с которой звеньев сополимеров уменьшает вероятность образования комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice / Ed. by J.C.G. Bunzli, G.R. Choppin. Amsterdam: Elsevier, 1989.

2. *Карасев В.Е., Петроченкова Н.В.* Лантанидсодержащие полимеры. Владивосток: Дальнаука, 2005.
3. *Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 11. С. 962.
4. *Якиманский А.В., Краковяк М.Г., Гойхман М.Я., Смыслов Р.Ю., Подешво И.В., Лорецян Н.Л., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Ануфриева Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 1. С. 32.
5. *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193.
6. *Chiellini E., Solaro R., Galli G., Ledwith A.* // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 62. P. 144.
7. *Ling Q.D., Cai Q.J., Kang E.T., Neoh K.G., Zhu F.R., Wei Huang* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 18. P. 2741.
8. *Grazulevicius J.V., Strohriegl P., Pielichowski J., Pielichowski K.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1297.
9. *Itoh Y., Satoh H., Yasue T., Hachimori A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 6. P. 1434.
10. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
11. *Уринов Э.Н., Киргизбаева М.Ю., Косимов А.С., Рашидова С.Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 607.
12. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Ed. by H.F. Mark, N.G. Gaylord. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1971.
13. Polymer Photophysics. Luminescence, Energy Migration and Molecular Motion in Synthetic Polymers / Ed. by D. Phillips. London; New York: Chapman and Hall, 1985.
14. *Roberts A.J., Phillips D.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1981. V. 77. P. 2724.
15. *Evers F., Kobs K., Memming R, Terrell D.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 19. P. 5988.
16. *Ito S., Takami K., Tsuji Y., Yamamoto M.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 2666.
17. *Барлтроп Д., Койл Д.* Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 681–690

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:536.6

HEAT CAPACITY AND VIBRATIONAL DYNAMICS OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE (β-FORM)[1]

© 2011 г. Archana Gupta[a], Parag Agarwal[a], Saba Bee[a], Poonam Tandon[b], and V. D. Gupta[b]

[a] *Department of Applied Physics, Institute of Engineering and Technology, M.J.P. Rohilkhand University, Bareilly, India*

[b] *Department of Physics, Lucknow University, Lucknow, India*

e-mail: drarchana.physics@gmail.com

Received October 18, 2010
Revised Manuscript Received December 28, 2010

Abstract—Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a polymer of industrial importance, mainly due to its piezoelectric and pyroelectric properties. A comprehensive study of the normal modes and their dispersion in PVDF (β-form) has been reported in the reduced zone scheme using Wilson's *GF* matrix method as modified by Higgs. A Urey–Bradley force field has been used. The evaluation of normal modes and their dispersion has been taken to logical conclusion by calculating the heat capacity as a function of temperature. The extent of agreement with the experimental data supports the potential field. Characteristic features of the dispersion curves such as repulsion and exchange of character have also been discussed.

INTRODUCTION

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a chemically inert but electronically active thermoplastic polymer. It has a variety of applications [1–8]. It is commonly used in chemical, medical and defense industries. The piezoelectric and pyroelectric responses of PVDF rival those of ceramics. Lower cost, large area, flexibility, and low acoustic impedance are among the advantages of PVDF over ceramics due to its polymeric nature. Strong piezoelectric properties, stability to UV radiation and high continuous-use temperature make PVDF suitable for various IR integrated optics applications [5]. The cylindrical microlenses and microlens arrays can be fabricated by CO_2 laser irradiation of polyvinylidene fluoride substrate. The natural flame retardancy and flexibility of PVDF leads to many uses in the jacketing of fiber optic cables, fiber optic raceways and copper cable used in plenum areas of buildings. The mechanical properties and cytotoxicity (biocompatibility) of polyvinylidene fluoride and hydroxyapatite (HAP) composites are used in bone restoration and filling [6]. Microfabricated piezoelectric PVDF structures could find applications in the fabrication of mechanically active tissue engineering scaffolds, and the development of dynamic sensors at the cellular and subcellular levels. Polymer electrolytes based on polyvinylidene fluoride have wide applications in lithium batteries and proton fuel cells [7].

The chemical structure of PVDF ($-CH_2-CF_2-$), intermediate between polyethylene and polytetrafluoroethylene, gives the polymer chain both flexibility and some stereo-chemical constraints. Consequently, PVDF exhibits polymorphism with at least five phases found experimentally depending on the crystallization temperature, mechanical stress, casting solvent, electric field and other crystallization conditions [9]. Five crystal phases with different conformations are all-trans (ttt) planar zig-zag β-phase, tgtg' (g denotes gauche form) α- and δ-phases, and t_3gt_3g' γ- and ε-phases [10, 11]. Since the C–F bond is a polar bond, different phases of PVDF possess different amount of net dipole moment. The β-phase has the highest dipole moment per unit, as in this conformation all the diploes are aligned in the same direction [12]. In the cases of polar β-, γ- and δ-phases, the polymer chains pack into crystals with parallel dipoles, hence the crystal possesses a net dipole moment whereas, in the cases of non-polar α- and ε-phases, they do with anti-parallel dipoles hence the net dipole moment vanishes. Among these phases, the β-phase has the highest spontaneous polarization in a unit crystal cell [13]. The large value of unit cell polarization for an oriented and polarized sample is from the closer packing of polymer chains in a unit cell. Therefore, the polar β-phase has attracted technological interest.

FTIR spectroscopy is a major technique for investigating polymer sample in terms of composition as well as constituents' distribution. Apart from different chemical distributions in the sample, the spectroscopist is also able to visualize areas with different degree of crystallinity or preferred orientation and by these means ensure reliable data about the quality of the investigated sample, manufacturing process, etc. Raman spectroscopy is a nondestructive analytical technique and is complementary in nature to infrared spectroscopy. This can provide information from functional groups with vibration modes that are weak or unresolvable by FTIR. Normal mode analysis helps in pre-

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

cise assignments and identification of spectral features of a molecule of known structure and force field. In general, the IR absorption, Raman spectra from polymeric systems are very complex and cannot be unraveled without the full knowledge of dispersion curves. One cannot appreciate the origin of both symmetry dependent and symmetry independent spectral features without the knowledge of dispersion curves. The dispersion curves also facilitate correlation of the microscopic behavior of the long chain molecule with the macroscopic properties such as entropy, enthalpy, specific heat etc. In continuation of our work on normal coordinate analysis and phonon dispersion in a variety of polymers in different conformations [14–17], we present here a complete normal mode analysis of PVDF (β-form) with phonon dispersion in the first Brillouin zone using the Urey–Bradley force field (UBFF) [18].

The infrared and Raman spectra of PVDF have been studied by many workers [19–22], however, these studies suffer from one or the other infirmities. Enomoto et al. [19] have reported limited studies on the vibrational spectrum of PVDF. They have worked out the spectra of the polymeric form without introducing phase factor between successive units. Boerio and Koenig [20] have performed normal mode analysis using valence force field that does not take into account non-bonded interactions in both gem and tetra positions and tension terms. They have also not reported the dispersive behavior of the polymer. Lack of information on the dispersive behavior of normal modes in many polymeric systems has been responsible for incomplete understanding of polymeric spectra. The study reported by Wang et al. [21] using DFT is focused mainly on piezoelectric behavior. They simulated the vibrational spectra, which is limited only to zone center frequencies, and in practice, there are absorption bands beyond the zone center. The problem of PVDF has been attempted by Tadokoro et al. [22] also. They have considered the crystalline form and evaluated the dispersion curves. This is a difficult problem because of the large number of interactions involved, which are even difficult to visualize. Even the physical dimensions of the secular equation become intractable. Since they have used valence force field, which takes into account only limited interactions, it is very difficult to comment on its veracity. Normally one starts with a full solution for an isolated chain, which broadly gives profile of the dispersion curves as least for weak interactions. A transition from linear chain to crystalline form only results in splitting at the zone centre and zone boundaries depending on the crystal field symmetry as reported by neutron inelastic and coherent scattering [23]. These are a couple of other things, which have to be checked for a three-dimensional system, e.g., the regions of high density-of-states (von-Hove type singularities) in the dispersion curves should be reflected in additional absorption bands in Raman or IR spectra. There should be many more absorption bands in Raman or IR spectra because of the presence of regions of high density-of-states in the dispersion curves reported by Tadokoro et al. [22]. Their absence does not support the three-dimensional model used by them. In addition to the above, we feel that for detailed spectroscopic and dynamic study of macromolecules, a force field is required that not only predicts structures and thermodynamic quantities but also reliably reproduces data to spectroscopic standards, i.e., vibrational frequencies. The Urey–Bradley force field (UBFF) used by us has certain advantages over the valence force field: (1) Relatively less number of parameters are required to express the potential energy. (2) No quadratic cross terms are included in the potential energy expression. (3) The force constants are supplemented by the repulsive forces between non-bonded atoms, which simulate the van der Waals force between them. It gives a better description of intra and inter unit interactions and arbitrariness in choosing the force constants is reduced, thereby enabling us to arrive at a better force field. In view of the above, it was felt necessary to have a re-look at the dispersive behavior of a linear chain of PVDF, particularly van Hove type singularities, which give rise to additional absorption bands, which also affect thermodynamic behavior. We have also calculated the values of heat capacity in the range 10–210 K and matched with the experimental values obtained from ATHAS data bank reported by Wunderlich et al. [24]. To the best of our knowledge, such detailed studies leading to correlation between the microscopic behavior and macroscopic properties of this polymer have not yet been reported.

THEORY

Calculation of Normal Mode Frequencies

The calculation of normal frequencies has been carried out according to Wilson's *GF* matrix method [25] as modified by Higg's [26] for an infinite chain. This method consists of writing inverse kinetic energy matrix *G* and the potential energy matrix *F* in terms of internal coordinates *R*. In the case of an infinite isolated helical polymer, there are an infinite number of internal coordinates, which lead to *G* and *F* matrices of infinite order. Due to the screw symmetry of the polymer, a transformation similar to that given by Born and Von Karman can be performed which reduces the infinite problem to finite dimensions.

The transformation consists of defining a set of symmetry coordinates

$$S(\delta) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} R^n \exp(is\delta),$$

where δ is the vibrational phase difference between the corresponding modes of the adjacent residue units.

The elements of the $G(\delta)$ and the $F(\delta)$ matrices have the form

$$G_{ik}(\delta) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} G_{ik}^{s} \exp(is\delta)$$

$$F_{ik}(\delta) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} F_{ik}^{s} \exp(is\delta)$$

For any given phase difference δ (other than 0 or π), the $G(\delta)$ and the $F(\delta)$ matrices are complex. In order to avoid the difficulties involved in handling complex numbers, methods have been devised to transform the complex matrices into equivalent real matrices by constructing suitable linear combinations of the coordinates. One method of transforming a complex matrix to its real matrix equivalent is through a similarity transformation. It can be shown that any complex matrix $H = M + iN$ can be replaced by the real one

$$\begin{pmatrix} M & -N \\ N & M \end{pmatrix}$$

In the present case, we can write $G(\delta) = G^R(\delta) + iG^I(\delta)$ and $F(\delta) = F^R(\delta) + iF^I(\delta)$, where $G^R(\delta)$, $F^R(\delta)$, $G^I(\delta)$, $F^I(\delta)$ are real and imaginary parts of $G(\delta)$ and $F(\delta)$.

The product $H(\delta) = G(\delta)\,F(\delta)$ becomes:

$$H(\delta) = \begin{pmatrix} G^R(\delta) & -G^I(\delta) \\ G^I(\delta) & G^R(\delta) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} F^R(\delta) & -F^I(\delta) \\ F^I(\delta) & F^R(\delta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H^R(\delta) & -H^I(\delta) \\ H^I(\delta) & H^R(\delta) \end{pmatrix},$$

where

$$H^R(\delta) = G^R(\delta)F^R(\delta) - G^I(\delta)F^I(\delta)$$

$$H^I(\delta) = G^R(\delta)F^I(\delta) + G^I(\delta)F^R(\delta)$$

The matrix $H(\delta)$ now has dimensions $2N \times 2N$. The eigenvalues therefore occur in pairs of equal values. The difficulty of dealing with complex numbers is thus avoided.

The vibrational secular equation that gives normal mode frequencies and their dispersion as a function of phase angles has the form

$$|G(\delta)F(\delta) - \lambda(\delta)I| = 0 \quad 0 \le \delta \le \pi \tag{1}$$

The vibration frequencies $\nu(\delta)$ (in cm^{-1}) are related to the eigen values $\lambda(\delta)$ by the following relation:

$$\lambda(\delta) = 4\pi^2 c^2 \nu^2(\delta) \tag{2}$$

Potential energy for the Urey–Bradley force field used in the present work can be written as

$$V = \sum K_{j,k} r_{j,k}^{(m)} \left(\Delta r_{j,k}^{(m)}\right) + K_{j,k}\left(\Delta r_{j,k}^{(m)}\right)^2/2 + \sum H'_{i,j,k} r_{i,j}^{(m)} r_{j,k}^{(m)} (\Delta\alpha_{i.j.k}^{(m)}) + F_{i,k}\left(\Delta q_{i,k}^{(m)}\right)^2/2 + \sum K_j^{\tau}(\Delta\tau_j)^2 + \sum K_j^{\omega}(\Delta\omega_j)^2, \tag{3}$$

where the symbols have their usual meanings. The primed quantities are introduced as internal tensions. Non-bonded interactions involve attraction and repulsion of atoms due to nth overlap of their electron shells. These effects are usually expressed by the 6-exp or 6–12 type potentials. The tension terms are assumed zero.

Force Constant Evaluation

The force constants were obtained by the least square fitting. In order to obtain the "best fit" with the observed frequencies, the following procedure was adopted. Initially, approximate force constants were transferred from polyethylene [27] and those related to fluorine by polytetrafluoroethylene [28]. Thus, starting with the approximate F matrix F_0 and the observed frequencies λ_{obs} (related through a constant), one can solve the secular matrix equation:

$$GF_0L_0 = L_0\lambda_0 \tag{4}$$

Let $\Delta\lambda_i = \lambda_{iobs} - \lambda_{io}$ in the above equation, it can be shown that in the first order approximation

$$\Delta\lambda = j\Delta F,$$

where j is computed from L_0.We wish to compute the corrections to F_0 so that the errors $\Delta\lambda$ are minimized. We use the theory of least square and calculate

$$j'p\Delta\lambda = (j'pj)\Delta F, \tag{5}$$

where p is a weighting matrix and j' is the transpose of j. The solution to this equation is obtained by inverting $(j'pj)$ to give

$$\Delta F = (jpj)^{-1} jp\Delta\lambda \tag{6}$$

If the number of frequencies is greater than the number of matrix elements, the matrix $j'pj$ should be nonsingular and we obtain the correction ΔF, which will minimize the sum of weighted squares of the residuals. If the corrections ΔF are fairly large, the linear relation between force constant and frequency term in the matrix Eq. (4) breaks down. In such a situation, further refinement using higher order terms in Taylor's series expansion of $\Delta\lambda_i$ is needed. This procedure was developed by Kings and others [29].

Calculation of Heat Capacity

Dispersion curves can be used to calculate the specific heat of a system. For a one-dimensional system, the density of state function or the frequency distribution function expresses the way energy is distributed among the various branches of normal modes in the crystal. It is calculated from the relation

$$g(\nu) = \sum [(\partial\nu_j/\partial\delta)^{-1}]_{\nu j(\delta)=\nu j} \tag{7}$$

The sum is over all the branches j. If we consider a solid as an assembly of harmonic oscillators, the frequency distribution $g(\nu)$ is equivalent to a partition function. The constant volume heat capacity can be calculated using Debye's relation

$$C_v = \sum g(\nu_j) k N_A (h\nu_j/kT)^2 \times [\exp(h\nu_j/kT)/\{\exp(h\nu_j/kT) - 1\}^2] \tag{8}$$

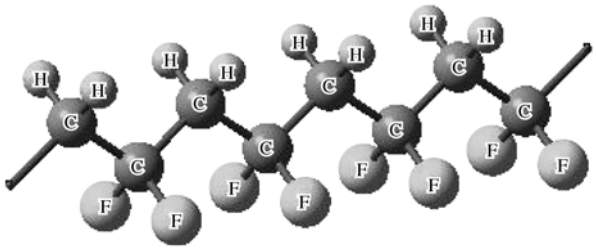


Fig. 1. Chain structure of PVDF (β-form).

with $g(\nu_i)d\nu_i = 1$.

The constant volume heat capacity C_v, given by Eq. (7) is converted into constant pressure heat capacity C_p using the Nernst–Lindemann approximation

$$C_p - C_v = 3RA^0(C_p^2 T/C_v T_m), \quad (9)$$

where A^0 is a constant, having value 3.9×10^{-3} K Mol/J and T_m is the estimated equilibrium melting temperature, 483 K in this case.

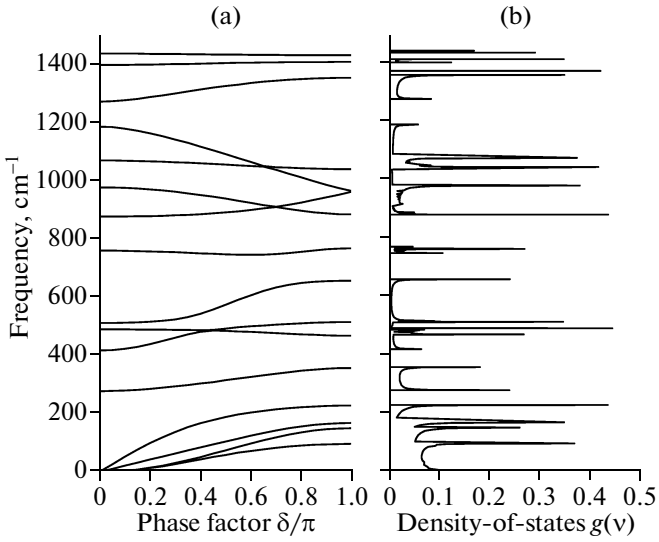


Fig. 2. (a) Dispersion curves of PVDF (0–1500 cm^{-1}), (b) density-of-states of PVDF (0–1500 cm^{-1}).

RESULTS AND DISCUSSION

PVDF (β-form) has an orthorhombic crystal structure with space group Cm2m-C_{2v} having lattice constants a = 8.58 Å, b = 4.91 Å and c (fiber axis) = = 2.56 Å [22]. There are six atoms in one repeat unit of PVDF (–CH_2–CF_2–) (Fig. 1) which give rise to 14 optically active vibrations of non-zero frequencies. The four modes for which $\omega \to 0$ as $\delta \to 0$ are called acoustic modes. They are due to translation (one parallel and two perpendiculars to the chain axis) and one due to rotation around the chain axis.

The vibrational frequencies were calculated from the secular equation [1] for values of δ varying from 0 to π in steps of 0.05π. Initially approximate force constants were taken from the potential field data of polyethylene [27] and those involving fluorine atoms from polytetrafluoroethylene [28]. These were later refined to give the "best fit" to the observed IR and Raman spectra [22, 30]. We have used the Urey–Bradley force field. The assignments were made on the basis of potential energy distribution (PED), band shape, band intensity and appearance/disappearance of modes in similar molecular groups placed in similar environment. The final force constants along with the internal coordinates are given in Table 1. There is a wide difference in the force constants used by earlier workers [20, 22] and the present one. This is much too obvious because the Urey–Bradley force field covers a wide potential surface including non-bonded interactions and tension terms. This is widely reflected in the off-diagonal elements of F-matrix and the profile of the dispersion curves. The matched frequencies along with their potential energy distribution (PED) are given in Table 2.

Table 1. Internal coordinate and Urey–Bradley force constants

Internal coordinates	Force constants
ν[C–H]	4.50
ν[C–C]	1.87
ν[C–F]	3.12
ϕ[H–C–C]	0.54(0.30)
ϕ[H–C–H]	0.36(0.28)
ϕ[C–C–F]	0.48(0.64)
ϕ[C–C–C]	0.30(0.20)
ϕ[F–C–F]	0.75(0.90)
τ[C–C]	0.034

Note: 1. ν, ϕ and τ denote stretch, angle bend and torsion, respectively.
2. Non-bonded force constants are given in parentheses.
3. Unit of force constants for stretch is md/Å, for angle bend is md/Å rad^{-2} and for torsion is mdÅ.

The dispersion curves are plotted in Fig. 2a from 0 to 1500 cm^{-1}. Since all the modes above 1500 cm^{-1} are non-dispersive in nature, the dispersion curves are plotted only for the modes below 1500 cm^{-1}. For the sake of simplicity, the modes are discussed under three heads: CH_2 modes, CF_2 modes and skeletal modes. All the modes of CH_2 and CF_2 have been confirmed by L-vector analysis.

CH_2 Modes

The CH_2 asymmetric and symmetric stretches calculated at 3020 and 2984 cm^{-1} match well with the observed frequencies at 3022, 2980 cm^{-1} in IR and 3020, 2984 cm^{-1} in Raman spectra. These are highly local-

Table 2. Normal modes and their dispersions in PVDF

Calc. Freq.	Obsd. Freq.			Assignment ($\delta = 0$) % PED	Calc. Freq.	Obsd. Freq.			Assignment ($\delta = \pi$) % PED
	IR[a]	Raman[a]	IR[b]			IR[a]	Raman[a]	IR[b]	
2984*	2980	2984	–	ν[C–H] (100)					
3020*	3022	3020	–	ν[C–H] (100)					
1436	1428	1435	1431	ϕ[H–C–H] (73) + ϕ[H–C–C] (25)	1430	1428	1435	1431	ϕ[H–C–H] (69) + ϕ[H–C–C] (25)
1397	1398	1400	1406	ϕ[H–C–C] (85) + ν[C–C] (15)	1408	1398	1400	1406	ϕ[H–C–C] (87)
1271	1273	1274	1279	ϕ[H–C–C] (96)	1354	1273	1274	1279	ϕ[H–C–C] (80) + ν[C–F] (13)
1185	1176	1180	1172	ν[C–F] (40) + ϕ[H–C–C] (37) + ϕ[C–C–F] (21)	1039	1176	1180	1172	ν[C–F] (34) + ν[C–C] (48)
1070	1071	1070	1074	ν[C–F] (33) + ν[C–C] (33) + ϕ[F–C–F] (15) + ϕ[C–C–C] (16)	964	1071	1070	1074	ν[C–F] (56) + ϕ[H–C–C] (25) + ϕ[C–C–F] (11)
976	–	980	–	ν[C–C] (73) + ϕ[C–C–F] (24)	961	–	980	–	ϕ[H–C–C] (53) + ν[C–F] (29) + ϕ[C–C–F] (10) + τ[C–C] (6)
877	884	885	881	ν[C–F] (59)+ ϕ[H–C–C] (27) + τ[C–C] (12)	884	884	885	881	ν[C–C] (77) + ϕ[C–C–F] (22)
760	840	845	841	ν[C–F] (59) + ν[C–C] (22) + ϕ[C–C–C] (10)	768	840	845	841	ν[C–F] (55) + ν[C–C] (32)
511	508	514	511	ϕ[F–C–F] (77) + ϕ[C–C–F] (17)	656	508	514	511	ϕ[C–C–F] (62) + ϕ[C–C–C] (22)
489	468	475	469	ϕ[C–C–F] (69) + τ[C–C] (22) + ν[C–F] (7)	515	468	475	469	ϕ[F–C–F] (78) + ϕ[C–C–C] (10)
417	442	445	441	ϕ[C–C–F] (90)	468	442	445	441	ϕ[C–C–F] (76) + τ[C–C] (23)
277	–	268	–	ϕ[C–C–F] (97)	357	–	268	–	ϕ[C–C–F] (92) + ν[C–F] (7)

Note: 1. All frequencies are in cm^{-1}.
2. [a] and [b] marked frequencies have been taken from Refs. [22] and [30], respectively.
3. The PED's of * marked frequencies are given only at the zone center because these frequencies are non-dispersive in nature.
4. Only dominant PED's are given.

Table 3. Comparison of CH_2 modes of PVDF, PVDC and PE

CH_2 modes	PVDF[a]	PVDC[b]	PE[c]
Asymmetric stretch	3022	2982	2883
			2919*
Symmetric stretch	2980	2947	2848
			2851*
Scissoring	1428	1403, 1358	1416
			1473*
Wagging	1398	1409, 1403, 1358	1175
			1370*
Twisting	1273	1265, 1180	1050
			1296*
Rocking	1176, 884	980, 752	1170
			734*

Note: 1. All frequencies are in cm^{-1}.
2. [a], [b] and [c] marked frequencies are taken from Refs. [22], [33] and [27], respectively.
3. Unmarked and * marked frequencies correspond to zone centre and zone boundary, respectively.
4. PVDF – Polyvinylidene fluoride, PVDC – Polyvinylidene chloride, PE – Polyethylene.

ized modes and hence non-dispersive in nature. The CH_2 scissoring mode is calculated at 1436 cm^{-1} and is assigned to the peak observed at 1428/1435 cm^{-1} in the IR/ Raman spectra. This mode also, does not couple with others and hence non-dispersive. The mode observed at 1398 cm^{-1} in IR has major contribution from CH_2 wagging. This mode has a small contribution from C–C stretching also and is in agreement with the assignment made by earlier workers [20, 22]. The mode observed at 1273 cm^{-1} in IR has been assigned to C–F and C–C stretching by Tadokoro et al. [22] and to C–F stretching, CF_2 rocking by Boerio and Koenig [20]. Our calculations show that this is a CH_2 twisting mode, which is in the same range as in other polymers shown in Table 3. Our assignment has further support by the fact that the C–F stretching vibrations occur in the frequency region about 1050 cm^{-1} [31]. The modes calculated at 1185 and 877 cm^{-1} consists of CH_2 rocking, which is in the usual range. In both these modes, C–F stretching is mixed with CH_2 rocking.

It is interesting to compare the CH_2 modes in polyethylene (PE) [32] and other halide derivatives of polyethylene, i.e., polyvinylidenefloride (PVDF) and polyvinylidenechloride (PVDC) [33] (Table 3). In PE, the CH_2 group is placed between two identical groups whereas in PVDF it is sandwiched between two CF_2 groups. The latter provides a much stronger interaction and hence, as expected, the frequencies of CH_2 group modes appear higher in PVDF than in PE. Similar trend is seen in case of PVDC also (except for wagging). This difference could be due to PVDC going into helical structure.

CF_2 Modes

The C–F asymmetric and symmetric stretching is calculated at 1185, 877 cm^{-1} and 1070, 760 cm^{-1}, respectively. The intense peaks at 1176, 884 cm^{-1} and 1071, 840 cm^{-1} in IR [22] are assigned to these vibrations. The stretching vibrations of carbon-fluorine, which is highly polar bond give strong intensity in infrared spectra as the IR is associated with the change in permanent dipole moment. On the contrary, the Raman lines are less intense as they are governed by changes in induced dipole moment during vibrations [34]. The CF_2 stretching vibrations are strongly coupled in contrast to the CH_2 stretching vibrations. This coupling takes away the group character of these frequencies and adds to the dispersive behavior. The same is evident from the PED given in Table 2. In addition to the C–F stretching, the CF_2 deformation modes are also highly coupled and these dominate in the lower frequency range. The mode calculated at 511 cm^{-1} is assigned to CF_2 scissoring and is in agreement with other authors [20, 22]. This mode exhibits the largest dispersion of 145 wave numbers. The CF_2 rocking and wagging modes are calculated at 489, 417 cm^{-1}, respectively, and are assigned to the peaks at 468, 442 cm^{-1} in IR. These two peaks are characteristic of β-chain as in case of α-phase a single peak of medium intensity is found at 490 cm^{-1} [21]. A comparison of the CH_2 and CF_2 modes in α- [35] and β-form of PVDF is given in Table 4. The CF_2 twisting mode calculated at 277 cm^{-1} is assigned to peak observed at 268 cm^{-1} in the Raman spectra. It shows a large dispersion of 80 wave numbers, reaching 357 cm^{-1} at the zone boundary. Table 5 shows the growing tendency of increased coupling on increasing fluorine substitution and this effect is reflected in the dispersion curves of PTFE [28].

Skeletal Modes

The modes that involve the motion of the backbone atoms are termed as skeletal modes. The mode calculated at 976 cm^{-1} corresponds to the peak observed at 980 cm^{-1} in the Raman spectra. It has major contribution from skeletal stretches and a small contribution from CF_2 wagging. Boerio and Koenig [20] and Tadokoro et al. [22] have assigned this mode to CH_2 twisting. On observing the dispersive behavior of this mode, we see that at $\delta = 0.70\pi$, this mode exchanges character with the mode at 877 cm^{-1} consisting of C–F stretching and CH_2 rocking. After the exchange of character, this has contribution from CH_2 rocking. Interestingly it is analyzed through L-vector analysis that the rocking character of this mode is converted into twisting one at $\delta = 0.75\pi$. The character of this mode remains twisting until the zone boundary. This explains the assignment made by other authors [20, 22]

to twisting mode. Other skeletal stretch modes are calculated at 1070 and 760 cm^{-1}. In both these modes, skeletal stretch C–C and skeletal bending C–C–C is present along with the C–F stretching. The backbone torsion appears in modes at 877 and 489 cm^{-1}. All these modes are highly coupled mixed modes and show appreciable dispersion.

Characteristic Features of the Dispersion Curves

Dispersion curves provide knowledge of the degree of coupling and information concerning the dependence of the frequency of a given mode on the sequence length of ordered conformations. Thus, the study of phonon dispersion in polymeric systems is an important study. The CH_2 twisting mode at 1271 cm^{-1} shows a large dispersion of 83 wave numbers. As phase factor δ increases, the contribution of twisting decreases slowly whereas that of C–F stretching comes in. The mode at 1185 cm^{-1} consists of C–F stretch, CH_2 rocking and CF_2 rocking. Both these modes diverge from each other right at the zone centre. Such a divergence is generally the result of repulsive coupling. This widens the PED within the entire zone in the diverging modes. The mode at 1185 cm^{-1}, as it progresses in the Brillouin zone suffers a repulsion at $\delta = 0.65\pi$ with the zone centre mode at 1069 cm^{-1}. As usual, it undergoes an exchange of character at the repulsion point. In this case, it was difficult to decide whether there is a crossing or repulsion. For this, calculations at very close intervals of $\delta = 0.001\pi$ have been performed and the change in potential energy was closely watched. This combined with symmetry considerations confirmed that they were indeed repulsions not crossings over. On the basis of quasi particle-particle scattering, this phenomenon of exchange of character may be viewed as a collision of two quasi particles in the energy momentum space, approaching each other and moving apart after exchanging their energies. This special characteristic of dispersion curves, repulsion and exchange of character is seen in other pair of modes also viz. modes at 1185, 1070 cm^{-1} and 976, 877 cm^{-1}. All such modes are listed in Table 6 along with their PED's before and after the exchange of character. No crossings are observed in the dispersion curves. The lower frequency modes are generally more sensitive to chain conformation and exhibit greater dispersion. The CF_2 scissoring mode at 511 cm^{-1} shows a large dispersion of 145 wave numbers. It has a little contribution of C–C–F bending and a trace of skeletal C–C–C bending also. This mode disperses a little initially but shows appreciable dispersion after $\delta = 0.40\pi$ beyond which the contribution of C–C–C bending starts increasing sharply. At the zone boundary, this contribution becomes 22%. With the advancement of δ, the contribution of scissoring decreases in this mode and shifts gradually to the mode at 417 cm^{-1} whereas the contribution of wagging in the mode at

Table 4. Comparison of CH_2 and CF_2 modes in α- and β-form of PVDF

CH_2/CF_2 modes	PVDF (β-form)[a]		PVDF (α-form)[b]	
	IR	Raman	IR	Raman
CH_2 Asymmetric stretch	3022	3030	3071	3072
			3068	3068
CH_2 Symmetric stretch	2980	2984	3016	3016
			3011	3010
CH_2 Scissoring	1428	1435	1407	1403
			1401	1402
			1353	1354
			1337	1342
CH_2 Wagging	1398	1400	1407	1403
			1401	1402
			1353	1454
			1337	1342
CH_2 Twisting	1273	1274	1004	1014
			913	913
CH_2 Rocking	1176	1180	831	829
	884	885	768	769
CF_2 Asymmetric stretch	1176	1180	1291	1294
			1254	1253
CF_2 Symmetric stretch	884	885	1151	1161
			1077	1078
CF_2 Scissoring	508	514	508	510
			465	464
CF_2 Wagging	442	445	465	464
			279	279
CF_2 Twisting	–	268	339	339
			279	279
CF_2 Rocking	468	475	392	392
			389	389

Note: 1. All frequencies are in cm^{-1}.
2. [a] and [b] marked frequencies have been taken from Refs. [22] and [35], respectively.

Table 5. Comparison of CF_2 modes of PVDF and PTFE

CF_2 modes	PVDF Cal. Freq. (cm^{-1})		PTFE* Cal. Freq. (cm^{-1})	
	$\delta = 0$	$\delta = \pi$	$\delta = 0$	$\delta = \pi$
Asym. stretch	1185	1039	1444	1230
Symm. stretch	1070	964	725	1155
Asym. stretch	877	884	1444	1230
Symm. stretch	760	768	725	1155
Scissoring	511	656	383	280
Rocking	489	515	527	300
Twisting	277	357	304	185

Note: 1. * Marked frequencies have been taken from Ref. [28].
2. PVDF – Polyvinylidene fluoride, PTFE – Polytetrafluoroethylene.

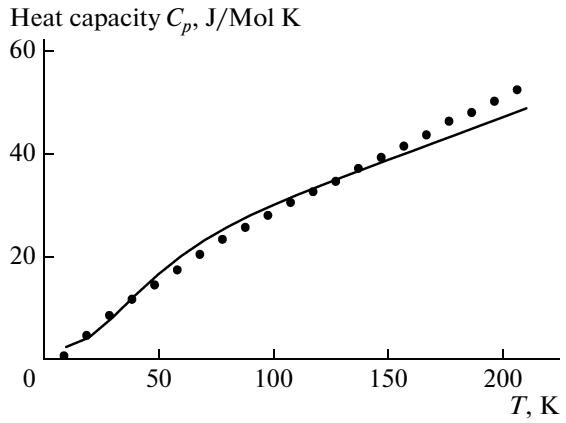


Fig. 3. Variation of heat capacity C_p with temperature: line represents calculated heat capacity, points represent experimental heat capacity.

417 cm^{-1} shifts to the upper mode in a gradual manner. This phenomenon continues until $\delta = 0.45\pi$ where the mode at 417 cm^{-1} suffers a repulsion and an exchange of character with the CF_2 rocking mode just above it (489 cm^{-1}). Another interesting phenomenon observed in the dispersion of CF_2 modes is seen in the CF_2 twisting mode at 277 cm^{-1}. At the point of repulsion and character exchange of the above-mentioned modes, the twisting mode also becomes a rocking mode whereas the wagging mode at 417 cm^{-1} at the zone centre becomes a twisting mode at the zone boundary. The character of these modes at different phase angles is listed in Table 7. To sum up, the foregoing discussion shows that the vibrational dynamics of an infinite system especially away from the zone centre and the zone boundary is a very complex phenomenon. The modes are not normal modes and are not controlled by symmetry. Their repulsive behavior, exchange of character etc. are difficult to analyze, much more so if the system is semi-crystalline in nature.

Frequency Distribution Function and Heat Capacity

Frequency distribution function has been obtained from the dispersion curves and plotted in Fig. 2b. The peaks in the frequency distribution curves correspond to the regions of high density of states (van Hove type singularities) [36]. These peaks compare well with the observed frequencies. The knowledge of density of states can be used to obtain the thermodynamic properties such as heat capacity, enthalpy etc. We have calculated the heat capacity of PVDF in the temperature range 10–210 K. K. Loufakis and B. Wunderlich [24] have reported experimental and theoretical heat capacity data for PVDF. The analysis is based on separation of the vibrational frequency spectrum into group and skeletal vibrations. The former are taken from computations fitted to IR and Raman data and the later by using the two parameter Tarasov model [24] and fitting to low temperature heat capacities. However, this approach has its own limitations, especially when the modes are strongly coupled. Separation of vibrational spectra into group and skeletal spectrum is justified only in the high frequency region where the modes are pure. Below 1200 cm^{-1} the modes get heavily mixed up as is evident from Table 2. Calculated heat capacity is shown in Fig. 3 by a continuous line and points represent the experimental data of PVDF.

Table 6. Characteristic features of dispersion curves

Pair of modes that repel and exchange character							
Freq. ($\delta = 0$)	(δ^a/π)	Before Exchange			After Exchange		
		(δ^b/π)	Freq.	% PED	(δ^b/π)	Freq.	% PED
1185	0.65	0.60	1064	ν[C–F] (35) + ϕ[C–C–H] (45) + ϕ[C–C–F] (15)	0.70	1046	ν[C–F] (35) + ν[C–C] (46) + ϕ[F–C–F] (14)
1069	0.65	0.60	1050	ν[C–F] (31) + ν[C–C] (44) + ϕ[F–C–F] (14)	0.70	1037	ν[C–F] (35) + ϕ[C–C–H] (45) + ϕ[C–C–F] (15)
976	0.70	0.65	916	ν[C–C] (70) + ϕ[C–C–F] (18)	0.75	917	ν[C–F] (49) + ϕ[C–C–H] (43) + ϕ[C–C–F] (15)
877	0.70	0.65	905	ν[C–F] (52) + ϕ[C–C–H] (34)	0.75	903	ν[C–C] (72) + ϕ[C–C–F] (19)
489	0.45	0.40	486	ϕ[C–C–F] (69) + τ[C–C] (23)	0.50	492	ϕ[F–C–F] (70) + ν[C–C] (12)
417	0.45	0.40	481	ϕ[F–C–F] (70) + ϕ[C–C–F] (25) + ν[C–C] (17)	0.50	484	ϕ[C–C–F] (70) + τ[C–C] (23)

Note: 1. All frequencies are in cm^{-1}.
2. Only dominant PEDs are given.
3. ^{a} corresponds to repulsion points.
4. ^{b} corresponds to points before/after repulsion.

Table 7. Character of CF_2 modes at different phase values

Normal mode frequencies (cm^{-1})	Character of CF_2 modes at $\delta/\pi =$								
	0.0	0.15	0.35	0.4	0.45	0.5	0.6	0.75	1.0
511	sciss.	sciss. + wagg.	wagg. + sciss.	wagg. + sciss.	wagg. + sciss.	wagg. + sciss.	wagg.	wagg.	wagg.
490	rock.	rock.	rock.	rock.	sciss. + wagg.	sciss. + wagg.	sciss.	sciss.	sciss.
417	wagg.	wagg.	wagg. + sciss.	sciss. + wagg.	rock.	rock.	rock.	twist.	twist.
277	twist.	twist.	twist.	twist.	rock.	rock.	rock.	rock.	rock.

The agreement obtained between the calculated values of the specific heat and the experimental measurements is reasonably good. A constant scaling factor of 1.707 has been used. This scaling factor takes into account the constant separation between the experimental and theoretical curves, which may arise from possible constant errors in the experimental measurements or in theory. Slight deviations could arise for two reasons, one the neglect of interchain interactions and other because of the force field being temperature independent. The former leads to lattice modes, which are of the same order of magnitude as the torsional modes. These are not included in the present model, and the heat capacity is sensitive to it. The evaluation of lattice modes is not only prohibitive dimensionally but also due to the enormity of interactions, which are difficult to visualize. As for the latter, the temperature dependence of force field is difficult to build in the potential field.

CONCLUSIONS

The Wilson's *GF* matrix method as modified by Higg's along with the Urey–Bradley force field has successfully explained the spectroscopic data on PVDF. The calculated values of heat capacity as a function of temperature within the range 10–210 K also agree with the experimental measurements reported by Wunderlich et al. [24]. It shows that the one-dimensional dynamics reasonably well explains the variation of heat capacity.

REFERENCES

1. A. G. Holmes-Siedle, P. D. Wilson, and A. P. Verrall, Material and Design **4 (6)**, 910 (1984).
2. T. R. Hay and J. L. Rose, IEEE transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **53 (6)**, 1212 (2006).
3. B. Lin and V. Giurgiutiu, Smart Mater. Struct. **15**, 1085 (2006).
4. D. H. Wang and S. L. Huang, J. Intell. Mater. Sys. and Struc. **11 (6)**, 482 (2000).
5. E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Socol, M. H. Itzhaq, V. Strelsov, S. Sutovski, A. Sheshnev, and Y. Bormashenko, Optic Materials **27 (3)**, 429 (2004).
6. F. J. C. Braga, S. O. Rogero, A. A. Couto, R. F. C. Marques, A. A. Ribeiro, and J. S. D. C. Campos, Mat. Res. **10 (3)**, 247 (2007).
7. E. Quartarone, P. Mustarelli, and A. Magistris, J. Phys. Chem. B **106 (42)**, 10828 (2002).
8. T. R. Hay and J. L. Rose, Sensors and Actuators A: Physical **100 (1)**, 18 (2002).
9. A. J. Lovinger, Science **220**, 1115 (1983).
10. A. J. Lovinger, Macromolecules **15**, 40 (1982).
11. M. G. Broahurst, G. T. Davis, J. E. McKinney, and R. E. Collins, J. Appl. Phys. **49 (10)**, 4992 (1978).
12. *E. Giannetti*, Poly. Inter. **50 (1)**, 10 (2001).
13. B. J. Jungnickel, in *Polymeric Materials Handbook*, Ed. Salamone J.C. (CRC Press Inc., New York, 1999), p. 7115.
14. D. Chaturvedi, S. Mishra, P. Tandon, V. D. Gupta, and H. W. Siesler, J. Polymer Eng. and Sci. **49**, 850 (2009).
15. A. Gupta, N. Choudhary, S. Bee, P. Tandon, and V. D. Gupta, Polymer Science Ser. A **52 (10)**, 1057 (2010).
16. N. Kumar, S. K. Shukla, P. Tandon, and V. D. Gupta, J. of Poly. Sci., Part B, Polymer Physics. **47,** 2353 (2009).
17. S. K. Shukla, N. Kumar, P. Tandon, and V. D. Gupta, J. Applied Polymer Sci. **116 (6)**, 3202 (2010).
18. H. C. Urey and C. A. Bradley, Phys. Rev. **38**, 1969 (1931).
19. S. Enomoto, Y. Kawai, and M. Sugita, J. Poly. Sci. Part **6 (A-2)**, 861 (1968).
20. F. J. Boerio and J. L. Koenig, J. Poly. Sci. **9 (A-2)**, 1517 (1971).
21. Z. Y. Wang, H. Q. Fan, K. H. Su, and Z. Y. Wen, Polymer **47**, 7988 (2006).
22. H. Tadokoro, M. Kobayashi, and K. Tashiro, Macromolecules **8 (2)**, 158 (1975).
23. L. A. Feldkamp, G. Venkateraman, and J. S. King, in *Proceedings of a Symposium on Neutron Inelastic Scattering Held at Copenhagen IAEA*, *Vienna 1968,* v. II, p. 159.
24. K. Loufakis and B. Wunderlich, Polymer **26**, 1875 (1985).
25. E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (Dover Publications, New York, 1980).
26. *P. W. Higg's*, Proc. Roy. Soc. (London) **A220**, 472 (1953).

27. A. Odajima and T. Maeda, J. Pol. Sci.: Part C **15,** 55 (1966).
28. M. J. Hannson, F. J. Boerio, and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **50(7)**, 2829 (1969).
29. W. T. Kings, I. M. Mills, and B. L. Crawford, J. Chem. Phys. **27***,* 455 (1957).
30. T. Baccaccio, A. Bottino, G. Capanneli, and P. Piaggio, J. Membrance Sci. **210,** 315 (2002).
31. C. N. Banwell and E. M. McCash, *Fundamental of Molecular Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1998).
32. V. Porwal, R. M. Mishra, P. Tandon, and V. D. Gupta, Ind. J. Biochem. Biophys. **41**, 34 (2004).
33. S. Gopal, *PhD Thesis* (University of Lucknow, Lucknow, India, 1996).
34. J. W. Hong, J. B. Lando, J. L. Koenig, S. H. Chough, and S. Krimm, Vibrational Spectroscopy **3**, 55 (1992).
33. N. J. Ramer, T. Marrone, and K. A. Stiso, Polymer **47**, 7160 (2006).
34. J. Callaway, *Quantum Theory of Solids* (Academic Press, New York and London, 1974).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 691–695

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.455.623

ГЛЮКОЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ГИДРОГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ[1]

© 2011 г. И. Л. Валуев, Л. В. Ванчугова, Л. И. Валуев

Учреждение Российской академии наук

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 23.11.2010 г.

Принята в печать 30.12.2010 г.

Изучено влияние конканавалина А на структуру полимерных гидрогелей, получаемых реакцией радикальной сополимеризации акриламида, N-(2-D-глюкоз)акриламида и N,N'-метилен-*бис*-акриламида. Показано, что конканавалин А в составе его комплекса с N-(2-D-глюкоз)акриламидом вступает в реакцию сополимеризации, выполняя роль макромолекулярного сшивающего агента. Это обеспечивает уменьшение степени набухания гидрогелей в водных растворах с увеличением концентрации конканавалина А в исходной мономерной смеси. При введении глюкозы в водный раствор разрушается комплекс конканавалина А со звеньями N-(2-D-глюкоз)акриламида в сшитом сополимере и существенно увеличивается степень набухания гидрогелей. Разрушение комплекса происходит при строго определенной концентрации глюкозы в растворе, зависящей от содержания звеньев N-(2-D-глюкоз)акриламида в сополимере. Это явление может быть использовано для контролируемого выделения в раствор предварительно введенного в гидрогель инсулина путем изменения концентрации глюкозы в растворе.

Современный уровень развития науки и техники ставит ряд задач по созданию нового поколения полимерных веществ и материалов. В настоящее время недостаточно придать полимерам те или иные химические или физико-механические свойства, во многих случаях требуется создавать полимеры, направленно изменяющие свои свойства в процессе эксплуатации. К таким полимерам, получившим название “умные”, относятся материалы, способные изменять свои свойства по механизму обратной связи в ответ на изменение определенных параметров окружающей среды. Применение таких материалов в медицине открывает большие возможности в плане создания устройств, способных моделировать отдельные функции некоторых органов и тканей живого организма, т.е. активно функционировать в такой сложной многокомпонентной среде, как живой организм. Активное функционирование подразумевает способность воспринимать информацию, поступающую извне, и изменять свои свойства в соответствии с ней.

Одной из наиболее перспективных областей применения этих материалов является создание систем для контролируемого выделения биологически активных веществ из специально созданных депо по мере возникновения в них потребности. Примером таких систем могут служить глюкозочувствительные полимеры, способные в некоторой степени моделировать одну из функций поджелудочной железы, а именно, выделять инсулин (гормон белковой природы с $M \sim 6 \times 10^3$, отвечающий за утилизацию глюкозы в живом организме) в ответ на повышение концентрации глюкозы в окружающей среде.

Впервые принцип создания подобных систем был сформулирован в 1979 г. [1] и в дальнейшем был развит в работах [2–5]. Он был основан на использовании лектинов – белков, способных избирательно и обратимо связывать углеводы. В полимерную мембрану, проницаемую для глюкозы и инсулина, но не проницаемую для лектинов, помещали комплекс лектина, в качестве которого наиболее часто использовали имеющий четыре места связывания глюкозы конканавалин А (**Кон А**), и специально синтезированного сахарсодержащего производного инсулина. При появлении глюкозы в окружающей среде она проникала через мембрану и вытесняла производное инсулина из его комплекса с лектином. Широкого распространения такие системы не нашли, и основная причина заключалась в снижении биологической активности инсулина в процессе его модификации сахарами, а также в том, что выделение производных инсулина происходило при любых, в том числе и физиологически приемлемых, концентрациях глюкозы в растворе [6–8].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00029) и Программы Президиума РАН “Фундаментальные науки – медицине”.

E-mail: ivaluev@ips.ac.ru (Валуев Иван Львович).

Большие надежды возлагали на глюкозочувствительные полимеры – мембраны, проницаемость которых изменялась бы в зависимости от концентрации глюкозы [9–11], или полимерные гидрогели, степень набухания которых зависела бы от наличия глюкозы [12, 13]. Однако и в этом случае не удавалось создать системы, выделяющие строго определенное количество инсулина при заданных концентрациях глюкозы.

Преодолеть данный недостаток нам удалось при использовании гидрогелей на основе сополимеров акриламида с N-(2-D-глюкоз)акриламидом (**ГАА**), сшитых Кон А. Выделение предварительно введенного в гидрогель инсулина происходило при строго определенной концентрации глюкозы в окружающей среде, значение которой можно было регулировать изменением количества остатков ненасыщенного производного глюкозы в сополимере [14]. Однако и эта система не была лишена недостатков, главным из которых было полное разрушение гидрогелей в растворе глюкозы с выделением в окружающую среду не только активного гормона, но и Кон А, а также водорастворимого сополимера акриламида с ГАА.

Целью настоящей работы является создание глюкозочувствительных гидрогелей, способных выделять содержащийся в их объеме инсулин в ответ на строго определенное повышение концентрации глюкозы в окружающей среде без выделения всех составляющих гидрогель компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акриламид, N,N-метилен-*бис*-акриламид (**БИС**), Кон А, глюкозу и инсулин фирмы "Sigma-Aldrich" (США) использовали без дополнительной очистки.

ГАА синтезировали реакцией D-(+)-глюкозоамина с хлорангидридом акриловой кислоты [15].

Гидрогели получали сополимеризацией акриламида, ГАА (либо макромолекулярного комплекса Кон А–ГАА) и БИС в водном растворе, используя в качестве инициатора окислительно-восстановительную систему N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин–персульфат аммония.

Степень набухания гидрогелей S_r находили по формуле

$$S_r = (m_н - m_с)/m_с,$$

где $m_н$ и $m_с$ – масса равновесно набухшего гидрогеля и высушенного до постоянной массы.

Концентрацию белков (инсулина или Кон А) в растворе определяли методом УФ-спектроскопии на приборе "Hitachi-3400" (Япония) при длине волны 280 нм. Предварительно была построена калибровочная зависимость оптической плотности раствора от концентрации белка.

Концентрацию глюкозы в растворе находили при помощи фенолсерной кислоты [16].

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Jeol" (Япония). Лиофильно высушенные образцы препарировали по методике [17].

Биологическую активность инсулина оценивали путем измерения концентрации глюкозы в крови кроликов или крыс после инъекционного введения раствора инсулина в количестве 0.2 мг/кг массы кролика или 0.6 мг/кг массы крысы. Концентрацию глюкозы определяли с использованием глюкометра "Johson&Johson".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реализация поставленной в работе задачи – предотвращение выделения растворимых компонентов глюкозочувствительной системы – достигалась использованием в качестве глюкозосодержащего компонента гидрогелей на основе сополимеров акриламида с ГАА, сшитых БИС. При изучении зависимости степени набухания гидрогелей от их состава было обнаружено, что введение в состав сополимеров до 10 мол. % ГАА практически не влияет на этот параметр; а зависимость степени набухания от исходной концентрации мономеров и сшивающего агента соответствует аналогичной зависимости для гидрогелей на основе акриламида: увеличение исходной концентрации мономеров и/или сшивающего агента приводит к уменьшению равновесной степени набухания [18]. Сополимеризация всех компонентов системы протекала практически на 100% (масса сополимера соответствовала массе исходных веществ), и, следовательно, состав сшитого сополимера мало отличался от состава исходной мономерной смеси. Согласно значениям констант сополимеризации акриламида (M_1) и ГАА (M_2) $r_1 = 1.12 \pm 0.11$ и $r_2 = 0.024 \pm 0.012$ [14], при невысоком содержании ГАА сшитые полимерные цепи состоят из длинных полиакриламидных последовательностей с единичными вкраплениями звеньев ГАА.

Известно [19], что иммобилизация белков в объеме полимерного гидрогеля на стадии его получения путем сополимеризации с гидрофильным мономером и сшивающим агентом сопровождается повышением пористости и, как следствие, ростом степени набухания. Эта закономерность наблюдалась и для гидрогелей, полученных сополимеризацией акриламида и БИС в присутствии Кон А, но в отсутствие ГАА. Однако при сополимеризации акриламида с БИС и ГАА, напротив, добавление Кон А приводило к существенному уменьшению степени набухания синтезируемых гидрогелей (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость степени набухания гидрогелей на основе сополимеров акриламида, ГАА и БИС, полученных в присутствии 0.1 мас. % Кон А, от их состава

Состав исходной мономерной смеси, г/100 г раствора			Степень набухания*, г воды/г сухого геля		Пороговая концентрация глюкозы**, мг/100 мл
акриламид	ГАА	БИС	в воде	в 1%-ном растворе глюкозы	
1.0	0	0.005	44.3	44.9***	–
		0.01	40.1	40.5***	–
		0.02	33.6	33.3	–
0.95	0.05	0.005	27.5	46.3***	93
		0.01	21.0	41.8***	96
		0.02	15.3	33.9	90
0.9	0.1	0.005	27.2	46.0***	176
		0.01	21.4	40.1***	168
		0.02	14.8	32.7	166
3.0	0	0.015	31.5	31.4	–
		0.03	27.7	27.3	–
		0.06	20.1	20.5	–
2.85	0.15	0.015	18.6	33.1	97
		0.03	13.7	28.2	92
		0.06	9.2	20.0	95
2.7	0.3	0.015	18.9	32.2	182
		0.03	14.0	27.4	177
		0.06	9.7	20.7	172
5.0	0	0.025	15.3	15.0	–
		0.05	10.0	9.9	–
		0.1	6.1	6.4	–
4.75	0.25	0.025	9.6	15.3	96
		0.05	7.2	10.2	90
		0.1	4.0	6.6	91
4.5	0.5	0.025	9.8	15.0	175
		0.05	7.0	9.7	170
		0.1	3.8	6.3	168

* Точность определения ±2% и ** 3%.
*** При добавлении глюкозы Кон А выделялся в раствор.

Природа данного явления очевидна и заключается в способности лектинов избирательно связывать углеводы. При добавлении в реакционную смесь Кон А образуются комплексы Кон А–ГАА, содержащие до четырех молекул ГАА (константа связывания Кон А с ГАА равна 1.1×10^2 л/моль), которые впоследствии и вступают в реакцию радикальной сополимеризации, выполняя роль макромолекулярного сшивающего агента [14]. При этом из-за большой разницы в молекулярных массах Кон А и ГАА (почти на три порядка) система практически всегда содержит чрезвычайно высокий мольный избыток ГАА по сравнению с Кон А, т.е. в исходной смеси сосуществуют свободный ГАА и комплекс Кон А с четырьмя молекулами ГАА. В результате сополимеризации образуется гидрогель, в котором часть сшивок имеют ковалентную природу (сшивание при помощи БИС), а часть сшивок образована за счет специфического взаимодействия Кон А–звено ГАА. Количество сшивок второго типа практически не зависело от содержания звеньев ГАА в сополимере (табл. 1), а являлось функцией количества Кон А в исходной реакционной смеси (рис. 1).

Электронно-микроскопические исследования лиофилизованных образцов гидрогелей показали, что участие макросшивающего агента в про-

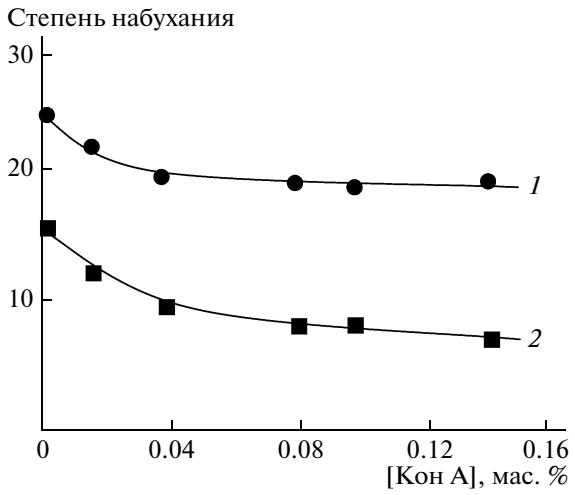


Рис. 1. Зависимость степени набухания глюкозосодержащих гидрогелей от концентрации Кон А. Исходная концентрация акриламида 2.7 мас. %, ГАА – 0.3 мас. %; концентрация БИС 0.015 (*1*) и 0.06% (*2*).

цессе синтеза приводит к формированию более однородной пористой структуры, в которой макропоры оформлены более четко. Так, если ковалентно-сшитый гидрогель, полученный при исходном содержании акриламида 4.75 мас. %, ГАА – 0.25 мас. % и БИС – 0.05 мас. %, характеризуется средним размером пор 4.9 мкм (среднеквадратичное отклонение 2.7 мкм), то гидрогель аналогичного состава, но синтезированный в присутствии 0.1 мас. % Кон А, имеет средний размер пор 4.0 мкм (среднеквадратичное отклонение 1.1 мкм). Эти данные хорошо коррелируют с результатами исследования структуры полиакриламидных гидрогелей, содержащих ненасыщенные производные альбумина [19].

При изучении взаимодействия синтезированных гидрогелей с растворами глюкозы было установлено, что, как и следовало ожидать, для гелей, образованных только при помощи ковалентных сшивок (гидрогелей, полученных в отсутствие Кон А, а также гидрогелей, не содержащих углеводных остатков), добавление глюкозы не приводило к изменению их степени набухания.

Для гидрогелей, которые наряду с ковалентными содержали еще и сшивки, образованные за счет специфического взаимодействия Кон А с звеньями ГАА, добавление в раствор 1% глюкозы резко увеличивало значение равновесной степени набухания (табл. 1). Это означает, что появившаяся в окружающей среде глюкоза диффундировала в объем гидрогеля и вытесняла звенья ГАА из их комплекса с лектином. При этом уменьшалось количество межцепных сшивок, что и вызывало значительное увеличение степени набухания, которая стремилась к значениям, характерным для гидрогелей акриламид–БИС, полученным в присутствии Кон А, но в отсутствие ГАА.

Необходимо отметить, что после разрушения специфических сшивок Кон А оказывался физически иммобилизованным в объеме гидрогеля и при достаточно высоком содержании ковалентных сшивок из гидрогеля не вымывался. При разрушении комплекса глюкоза–Кон А промыванием гидрогеля дистиллированной водой глюкоза удалялась из системы, что приводило к восстановлению специфических сшивок и, как следствие, к уменьшению степени набухания гидрогелей.

При изучении зависимости степени набухания от концентрации глюкозы было установлено, что разрушение комплекса ГАА–Кон А в каждом конкретном случае происходит по принципу “все или ничего”, т.е. только при достижении концентрации глюкозы строго определенного (порогового) значения, которое зависит только от содержания ГАА в сополимере (табл. 1). Такой же эффект наблюдался ранее для продуктов взаимодействия Кон А с водорастворимыми сополимерами ГАА и акриламида и был обусловлен кооперативным эффектом, возникающим при взаимодействии полифункциональных молекул Кон А и сополимера акриламида и ГАА [14].

При использовании синтезированных гидрогелей в качестве матрицы для контролируемого выделения инсулина они были насыщены раствором гормона (концентрация инсулина составляла 1.5 мг/мл) на стадии их получения. Было установлено, что диффузия инсулина в гидрогелях со степенью набухания ниже 18 сильно затруднена, и введенный в его объем гормон практически не вымывался в окружающую среду. При появлении в окружающей среде глюкозы в концентрациях ниже пороговой для гидрогелей определенного состава никаких изменений в системе не происходило. При превышении предельного значения концентрации глюкозы наблюдалось достаточно быстрое (для изученных систем в течение 20–30 мин) увеличение степени набухания, что обеспечивало выделение гормона в окружающий раствор.

Заключительным этапом работы был поиск ответа на вопрос: сохраняет ли выделяющийся инсулин биологическую активность? С этой целью исходный и выделившийся инсулин инъекционно вводили двум видам животных (кроликам и крысам) и определяли уровень глюкозы в крови в течение 120 мин (табл. 2). Видно, что гипогликемические эффекты, достигаемые при введении животным исходного и выделившегося из гидрогеля инсулина, практически не различимы, что свидетельствует об отсутствии нежелательных изменений структуры инсулина в процессе его прохождения через стадии образования гидрогеля и его разрушения.

Таблица 2. Зависимость концентрации глюкозы в крови от времени после подкожного введения инсулина (0.2 или 0.6 мг на кг массы кролика или крысы соответственно)

Животное	Препарат	Концентрация глюкозы в крови* (мг/100 мл) через определенное время, мин					
		0	15	30	60	90	120
Кролики	Исходный	124	96	65	60	44	42
	Выделившийся	116	102	58	56	40	40
Крысы	Исходный	145	126	84	62	51	56
	Выделившийся	132	112	78	56	50	50

Примечание. Приведены средние значения для трех опытов на животных.
* Точность определения ±5%.

Таким образом, гидрогели, образованные за счет сшивания полимерных цепей по двум различным механизмам (ковалентному и за счет специфического взаимодействия лектин–углевод), представляют собой глюкозочувствительные системы, моделирующие одну из функций поджелудочной железы, т.е. системы, способные выделять инсулин при строго определенной концентрации глюкозы в окружающей среде. Наличие ковалентных сшивок предотвращает при этом выделение в раствор иных побочных веществ.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л.К. Старосельцевой за организацию и помощь в проведении экспериментов на животных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brownlee M., Cerami A.* // Science. 1979. V. 206. № 10. P. 1190.
2. *Ravaine V., Ancla C., Catarqi B.* // J. Control. Release. 2008. V. 132. № 11. P. 2.
3. *Yeong S.Y., Kim S.W., Holmberg D.L., McRea Y.C.* // J. Control. Release. 1985. V. 1. № 2. P. 143.
4. *Kim S.W., Pai C.M., Makino K., Semionoff L.A., Holmberg D.L., Gleeson Y.M., Wilson D.E., Mack E.Y.* // J. Control. Release. 1990. V. 11. № 2. P. 193.
5. *Makino K., Mack E.Y., Okano T., Kim S.W.* // J. Control. Release. 1990. V. 12. № 3. P. 235.
6. *Sato S., Yeong S.Y., McRea Y.C., Kim S.W.* // J. Control. Release. 1984. V. 1. № 1. P. 67.
7. *Taylor M.J., Tanna S., Sahota T.* // J. Pharm. Sci. 2010. V. 99. № 10. P. 4215.
8. *Валуев Л.И., Валуев И.Л., Сытов Г.А.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 4. С. 371.
9. *Albin G., Horbett T.A., Ratner B.D.* // J. Control. Release. 1985. V. 2. № 2. P. 153.
10. *Chaudhary A., Raina M., Harma H., Hanninen P., McShane M.J., Srivastava R.* // Biotechnol. Bioeng. 2009. V. 104. № 6. P. 1075.
11. *Qi W., Yan X., Fei J., Wang A., Cui Y., Li J.* // Biomaterials. 2009. V. 30. № 14. P. 2799.
12. *Taylor M.J., Tanna S., Sahota T.S., Voermans B.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2006. V. 62. № 1. P. 94.
13. *Kashyap N., Viswanad B., Sharma G., Bhardwaj V., Ramarao P., Ravi Kumar M.N.* // Biomaterials. 2007. V. 28. № 11. P. 2051.
14. *Валуев И.Л., Чупов В.В., Сытов Г.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 751.
15. *Ivakura Y., Imai Y., Vagu Y.* // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 6. P. 1625.
16. *Dudois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F.* // Analyt. Chem. 1956. V. 28. P. 350.
17. *Платэ Н.А., Вакула А.В., Валуев Л.И., Волков А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 190.
18. *White M.S., Dorion J.H.* // J. Polym. Sci. 1961. V. 55. № 3. P. 731.
19. *Синани В.А., Валуев Л.И., Чупов В.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2088.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 696–703

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.466

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕТИЛРЕЗОРЦИНА НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ЛИЗОЦИМА

© 2011 г. Ю. И. Матвеев, И. Г. Плащина

Учреждение Российской академии наук
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 03.06.2010 г.
Принята в печать 29.11.2010 г.

Нижняя граница ферментативной активности лизоцима связана с температурой плавления жидкого кристалла, образованного петлями опушки и водой, а верхняя граница – с переходом опушки из стеклообразного состояния в клубкообразное. Анализ аминокислотного состава петель опушки позволяет выявить впадину активного центра лизоцима и аминокислотные остатки, ответственные за захват и гидролиз субстрата. Моделирование системы метилрезорцин–петли опушки системой из двух связанных осцилляторов дает основание для описания зависимости активности системы лизоцим–метилрезорцин от их мольного соотношения и по экспериментальным данным позволяет определить параметры модели. Анализ влияния концентрации метилрезорцина на ферментативную активность лизоцима показывает, что она может быть повышена по сравнению с чистым лизоцимом в ограниченных пределах (не более, чем в 3 раза).

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работе [1] на основании калориметрических исследований и оценок, выполненных с помощью метода аддитивных вкладов, была проанализирована работа лизоцима как фермента. Было показано, что основной вклад в ферментативную активность лизоцима вносит опушка, где располагается его активный центр, и воздействие метилрезорцина сводится к изменению амплитудно-частотной характеристики колебания петель опушки. Дальнейшие экспериментальные исследования ферментативной активности системы лизоцим–метилрезорцин A показали, что она зависит от мольного соотношения лизоцима и метилрезорцина R и характеризуется двумя максимумами в области $0 < R < 100$ [2]: при $R = 3$ и 50. Кроме того, исследования температурной зависимости ферментативной активности указанной системы показали [3], что она имеет место в ограниченном диапазоне температур $20 < T < 57$°C.

По данным калориметрических исследований системы лизоцим–метилрезорцин ниже температуры денатурации ядра глобулы лизоцима будет показано, что нижняя граница ферментативной активности лизоцима связана с температурой плавления жидкого кристалла, образованного петлями опушки и водой, а верхняя граница – с переходом опушки из стеклообразного состояния в неупорядоченное (клубкообразное). Анализ аминокислотного состава петель позволяет выявить впадину (cleft) активного центра лизоцима и аминокислотные остатки, ответственные за захват и гидролиз субстрата. Моделирование системы метилрезорцин–петли опушки системой из двух связанных осцилляторов дает возможность описать зависимость активности системы лизоцим–метилрезорцин от R и по экспериментальным данным [2] определить параметры модели. Из модели следует, что метилрезорцин влияет только на один максимум ферментативной активности.

E-mail: yu.matveev@mail.ru (Матвеев Юрий Игнатьевич).

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ДИАПАЗОНА ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ЛИЗОЦИМА

Как уже было указано, ферментативная активность лизоцима существует в ограниченном диапазоне температур $20 < T < 57$°C. Ниже будет показано, что такое ограничение связано с физическим состоянием опушки, и величина этого диапазона может быть оценена расчетным путем.

Определим температуру стеклования опушки лизоцима. Так как степень полимеризации опушки $N = 66$ [1] и она значительно меньше степени полимеризации полимера N_c, равной 359, выше которой он переходит в высокоэластическое состояние, температура стеклования опушки T_g зависит от степени полимеризации. Воспользуемся формулой Фокса–Флори [4], устанавливающей зависимость температуры

стеклования T_g от молекулярной массы полимера M:

$$T_g = T_{g,\infty} - \alpha/M, \quad (1)$$

где $T_{g,\infty}$ – температура стеклования полимера при $M \to \infty$, α – некоторая постоянная.

Коэффициент α в выражении (1) определим из условия $T_g/T_{dn} = 0.94$ для лизоцима [5]. Тогда из зависимости температуры денатурации лизоцима T_{dn} от N [1]

$$T_{dn} = T_{m,\infty} - 7482/N_{nuc}$$

можно найти зависимость T_g от N:

$$T_g = T_{g,\infty} - 7047/N \quad (2)$$

или, выражая численный коэффициент в уравнении (2) через N_c, получим следующую зависимость T_g от N:

$$T_g = T_{g,\infty} - 19.6N_c/N \quad (3)$$

(в случае лизоцима $T_{g,\infty} = 438$ K).

Вычисленная по формуле (3) температура стеклования опушки $T_g = 331$ K = 58°C, т.е. близка к экспериментально найденной верхней температурной границе активности лизоцима. Это означает, что в рабочем температурном диапазоне фермента опушка находится в стеклообразном состоянии. При $T > T_g$ опушка лизоцима переходит в клубкообразное состояние и он перестает действовать как фермент. Последнее связано с тем, что возрастают амплитуды колебаний петель, и они не могут захватить и удержать молекулы субстрата.

Увеличение температурного диапазона работы фермента и соответственно его активности при повышении температуры среды может быть достигнуто при переходе к ферментам с более высокой степенью полимеризации. Последнее основывается на том, что в растворе яичного лизоцима число аминокислотных остатков, содержащихся в ядре, примерно равно числу аминокислотных остатков в опушке [1]. Полагая, что данное правило распространяется на лизоцимы с более высокой степенью полимеризации, можно сделать вывод, что температура стеклования их опушек будет тоже расти. Следовательно, лизоцимы, полученные из других источников и имеющие более высокую степень полимеризации, будут иметь более высокую верхнюю границу работы фермента. Степень полимеризации лизоцима может быть увеличена также термическим сшиванием молекул яичного лизоцима, как это было сделано в работе [6].

Оценим теперь нижнюю границу работы фермента. Ранее в работе [7] было показано, что при понижении температуры системы полимер–вода последняя переходит в "льдоподобное" состояние при температуре $T_m(0)$ (в градусах Цельсия), определяемой из уравнения

$$T_m(0) = 154(y^2 - 3.43y + 3.083)(y/\gamma - 1), \quad (4)$$

где $y = T_g/T_{mw} = 1.135$ (в качестве T_g взята температура стеклования опушки $T_g = 52$°C), $\gamma = T_g/T_{mp} = 0.94$ для лизоцима. В нашем случае "льдоподобным" состоянием воды является состояние гидратированной воды в опушке глобулы, перешедшей в упорядоченное состояние под влиянием петель опушки. Из выражения (4) получим $T_m(0) = 15$°C, которая очень близка к экспериментально найденной нижней температурной границе ферментативной активности лизоцима (20°C [3]). Таким образом, во всем температурном диапазоне исследования ферментативной активности лизоцима его опушка находится в стеклообразном состоянии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ ЛИЗОЦИМА, ЗАХВАТЫВАЮЩИХ МОЛЕКУЛЫ ХИТИНА И РАСЩЕПЛЯЮЩИХ ЕГО ГЛИКОЗИДНЫЕ СВЯЗИ

При описании взаимодействия лизоцима с субстратом обычно ориентируются на данные, приведенные в работе [8], согласно которым при взаимодействии лизоцима со смесью N-ацетилглюкозамина и N-ацетилмурамовой кислоты удержание субстрата происходит за счет карбонильной группы Ala-107, NH-групп Asn-59, Trp-62 и Trp-63, а в реакции гидролиза принимают участие Glu-35 и Asp-52. В случае хитина ситуация немного меняется. Оценка параметров растворимости δ аминокислотных остатков Ala, Asn, Trp с помощью выражения

$$\delta = A_1[RT_g/N_A\sum\Delta V_i]^{0.5},$$

где $A_1 = 2.12|\bar{V} - 1|^{-0.6}$, $\bar{V} = V/V_c$, $V_c = 180.8$ см^3, $V = N_A\Delta V$, полученного в работе [9], дает такие значения для параметров растворимости аминокислотных остатков: $\delta_{Ala} = 36$ (МПа)$^{0.5}$, $\delta_{Asn} = 22.3$ (МПа)$^{0.5}$, $\delta_{Trp} = 20.6$ (МПа)$^{0.5}$. Число звеньев в опушке лизоцима меньше критической степени полимеризации, а параметры растворимости зависят от температуры стеклования аминокислотных остатков. Поэтому реальные параметры растворимости аминокислотных остатков меньше вычисленных значений в $(T_{g,\infty}/T_g)^{0.5} = 1.15$, т.е. $\delta_{Ala} = 31.3$ (МПа)$^{0.5}$, $\delta_{Asn} = 19.4$ (МПа)$^{0.5}$, $\delta_{Trp} = 17.9$ (МПа)$^{0.5}$.

С помощью программы расчета CHEOPS, version 4.0 ("MillionZillion Software Company", США) были найдены следующие свойства хитина: температура стеклования $T_g = 557$ K, объем повторяющегося звена $\Delta V = 172$ Å^3, параметр растворимости $\delta_n = 30.4$ (МПа)$^{0.5}$ и коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 49$ дин/см. Чтобы захватить и удерживать звенья хитина перечисленными аминокислотными остатками, необходимо выполне-

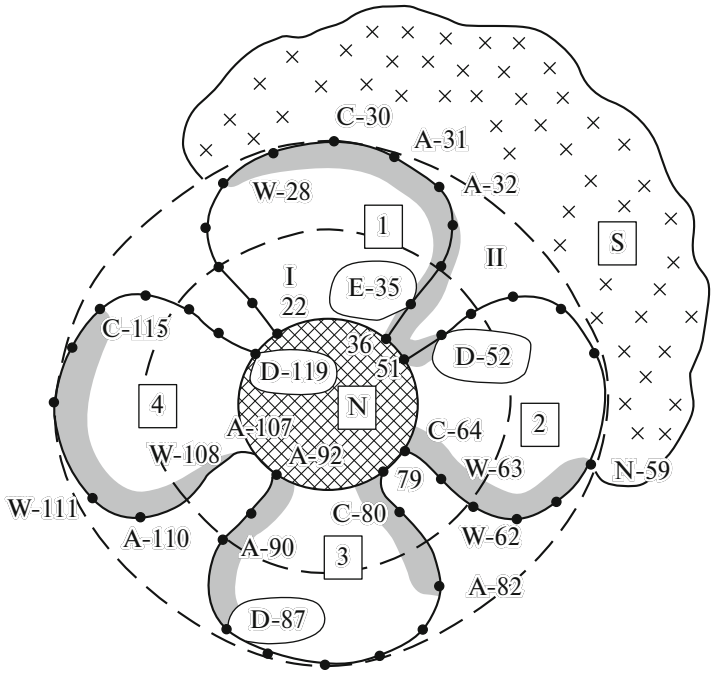


Рис. 1. Плоская модель лизоцима. Заштриховано ядро лизоцима, номера и латинские буквы в квадратах означают номера петель опушки с 1 по 4, N без номера и S – ядро лизоцима и субстрат соответственно, I, II – номера гидратных оболочек (выделены штриховыми окружностями). На рисунке показаны аминокислотные остатки, образующие петли, располагающиеся вдоль молекулы яичного лизоцима [1], A – аланин, C – цистеин, D – аспарагиновая кислота, E – глутаминовая кислота, N – аспарагин, W – триптофан.

ние условия совместимости $\delta_n \sim \delta_{ako}$. Этому условию отвечают только Ala и Cys. Таким образом, количество аминокислотных остатков, способных удержать субстрат, определяется природой субстрата.

На рис. 1 представлена плоская модель глобулы лизоцима, состоящая из плотного ядра N и опушки, образованной петлями 1–4. На петлях отмечены аминокислотные остатки, которые принимают участие в захвате хитина (C-30, A-31, A-32, C-64, C-80, A-82, A-90, A-92, A-107, A-110, C-115) и гидролизе гликозидных связей (E-35, D-52, D-87, D-119). Однако, согласно работе [8], в реакции гидролиза участвуют только два аминокислотных остатка – E-35 и D-52. Остальные аминокислотные остатки (D-87, который находится на вершине петли, и D-119, который находится на поверхности ядра) остаются инертными. Последнее связано с тем, что амплитуда колебаний D-87 слишком велика, чтобы стабилизировать структуру переходного состояния, а амплитуда колебаний D-119 слишком мала, чтобы входить в структуру переходного состояния (transition state). Поэтому в ферментативную активность вносят вклад только два аминокислотных остатка – E-35 и D-52, которые находятся друг против друга в первом гидратном слое (I). Таким образом, положение аминокислотных остатков D-87 и D-119 определяют границы изменения ферментативной активности.

Из рис. 1 следует, что все аминокислотные остатки, участвующие в захвате хитина, располагаются на петлях таким образом, что образуют элементы впадины активного центра, напоминающие хоккейные клюшки (ручка около вершины петли, а крюк около поверхности ядра – на рис. 1 выделены серым цветом). На рис. 1 изображена плоская картина глобулы. Тогда, переходя к пространственной структуре опушки, можно при соответствующей ориентации петель получить объемную структуру впадины и определить аминокислотные остатки, находящиеся на ее стенках.

Воздействие метилрезорцина на ферментативную активность лизоцима, как видно на рис. 1, происходит в основном в первом гидратном слое, поскольку именно туда попадают аминокислотные остатки E-35 и D-52. Но химическое строение E-35 и D-52 таково, что каждый из них может связать максимум четыре молекулы метилрезорцина через водородные связи. Остальные молекулы метилрезорцина (максимум ферментативной активности находится в области $R > 4$) влияют на активность фермента путем пластификации субстрата, находящегося во впадине. Расчеты с помощью программы CHEOPS дают для метилрезорцина $\delta_{mr} = 27.8$ (МПа)$^{0.5}$, $\Delta V_{mr} = 118$ Å^3, т.е.

$\delta_n \sim \delta_{mr}$. А так как весовая доля метилрезорцина, приходящаяся на часть молекулы субстрата во впадине, больше, чем концентрация метилрезорцина в растворе хитина, пластифицирующий эффект будет сильнее. В данном случае во впадине имеем локальный пластифицирующий эффект. Соответственно упругая связь между хитином и молекулой метилрезорцина ослаблена и зависит еще и от функции пластификации.

Пластификация хитина, находящегося во впадине, приведет к уменьшению его параметра растворимости и к дополнительной фиксации хитина другими аминокислотными остатками – W-62, W-63, W-108. Аминокислотные остатки W-28, N-59 и W-111 на внешней поверхности опушки, соприкасающиеся со слабо пластифицированным хитином, участие в захвате субстрата не принимают из-за большого отличия параметров растворимости. Таким образом, в опушке лизоцима имеются аминокислотные остатки, которые участвуют в дальнем захвате субстрата (у них параметры растворимости близки к параметру растворимости субстрата), и аминокислотные остатки, участвующие в ближнем захвате субстрата (их параметры растворимости близки к параметру растворимости пластифицированного субстрата во впадине).

СИСТЕМА ДВУХ СВЯЗАННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ (ASP-52)–МЕТИЛРЕЗОРЦИН

Как было показано в работе [1], аминокислотные остатки Glu-35 и Asp-52, способные атаковать гликозидные связи в субстрате, находятся в опушке лизоцима. Поскольку метилрезорцин является полярным веществом, он образует водородные связи как с петлями опушки, так и с субстратом. Аппроксимируем эту систему двумя связанными осцилляторами (рис. 2), масса одного из которых соответствует массе Glu-35 или массе Asp-52, а другая – массе метилрезорцина, силы упругости между всеми массами определяются водородными связями, причем в рассматриваемом приближении все они одинаковы.

Предложенная модель описывает следующие физические процессы в растворе.

1. До захвата молекулы хитина петля лизоцима, на которой находится один из аминокислотных остатков (Glu-35 или Asp-52), способный расщепить гликозидную связь, совершает свободные колебания вместе с петлей.

2. После захвата и подтягивания клубка хитина аминокислотными остатками лизоцима, рассмотренными в предыдущем разделе, аминокислота Glu-35 (или Asp-52) образует водородные связи со звеньями хитина, которые влияют на частоту и амплитуду колебаний петли.

3. Избыточное количество метилрезорцина приводит к пластификации хитина, находящегося во впадине фермента. В результате коэффициент упругости между метилрезорцином и хитином будет меняться в зависимости от содержания метилрезорцина в растворе.

Рассмотрим систему уравнений, описывающую модель, представленную на рис. 2:

$$\begin{aligned} M_{mr}\ddot{X}_{mr} + (K_h + K_{hc})X_{mr} - K_hX_n &= 0 \\ M_n\ddot{X}_n + (4K_h + K_n)X_n + \eta\dot{X}_n - K_hX_{mr} &= f_o e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь M_{mr} и M_n – масса метилрезорцина и аминокислотного остатка (Glu-35 или Asp-52), X_{mr} и X_n – амплитуда колебаний метилрезорцина и аминокислотного остатка (Glu-35 или Asp-52) соответственно, K_{hc} – коэффициент упругости водородной связи между метилрезорцином и субстратом, K_h – коэффициент упругости водородной связи между метилрезорцином и аминокислотным остатком, K_n – коэффициент упругости лизоцима, η – вязкость лизоцима. Коэффициент 4 при K_h во втором члене второго уравнения системы (5) означает, что даже в отсутствие метилрезорцина аминокислотный остаток может образовать четыре водородных связи с субстратом в случае чистого лизоцима (это максимальное количество водородных связей, которые могут образовать Glu-35 или Asp-52).

Из уравнения (5) определим амплитуду колебаний аминокислотного остатка X_n:

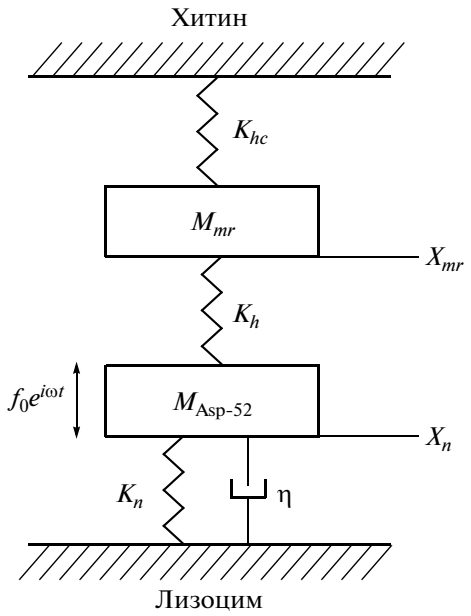


Рис. 2. Динамическая модель воздействия Asp-52 на хитин (субстрат) через метилрезорцин.

$$X_n = \frac{f_o}{-M_n\omega^2 + 4K_h + K_n + i\omega\eta - \dfrac{K_h^2}{-M_{mr}\omega^2 + K_h + K_{hc}}} \quad (6)$$

При добавлении к раствору лизоцима $n \le 4$ молекул метилрезорцина число водородных связей возрастет в n раз и соответственно в такое же число раз увеличиваются M_{mr}, K_{hc} и K_h. Но количество водородных связей между петлей опушки и метилрезорцином, а также коэффициент упругости водородной связи останутся такими же, как и в случае чистого лизоцима. Тогда выражение (6) примет следующий вид:

$$X_n = \frac{f_o}{-M_n\omega^2 + 4K_h + K_n + i\omega\eta - \dfrac{nK_h^2}{-M_{mr}\omega^2 + K_h + K_{hc}}} \quad (7)$$

Переходу к одиночному осциллятору (чистому лизоциму) в выражении (7) соответствует $n = 0$, а X_n заменяется на X_{no}.

Определим резонансные частоты рассматриваемой колебательной системы. Для простоты вычисления выполним при $\eta = 0$. Резонансные частоты ω_1 и ω_2 могут быть найдены из уравнения $(-M_n\omega^2 + 4K_h + K_n)(-M_{mr}\omega^2 + K_h + K_{hc}) - nK_h^2 = 0$, и они равны

$$\omega_{1,2}^2 = A_1 \pm A_2\left(1 + n\frac{K_h^2}{M_nM_{mr}A_2^2}\right)^{0.5} \quad (8)$$

Здесь $A_1 = \dfrac{\omega_o^2 + \omega_{mr}^2}{2}$, $A_2 = \dfrac{\omega_o^2 - \omega_{mr}^2}{2}$, $\omega_o^2 = \dfrac{4K_h + K_n}{M_n}$, $\omega_{mr}^2 = \dfrac{K_h + K_{hc}}{M_{mr}}$.

Оценим ω_1 и ω_2 при следующих допущениях: $\dfrac{M_n}{M_{mr}} \sim 1$, $\dfrac{K_h}{K_n} \sim 1$, $\dfrac{K_{hc}}{K_h} \sim 1$. Тогда $A_1 = \dfrac{7K_n}{2M_n}$, $A_2 = \dfrac{3K_n}{2M_n}$, а корни уравнения (8) выражаются как

$$\omega_1^2 = \frac{K_n}{2M_n}\left(7 + 3\sqrt{1 + \frac{4}{9}n}\right)$$
$$\omega_2^2 = \frac{K_n}{2M_n}\left(7 - 3\sqrt{1 + \frac{4}{9}n}\right) \quad (9)$$

Полагая, что активность фермента A пропорциональна среднему квадрату амплитуды колебаний аминокислотного остатка $|X_n|^2$, расщепляющего гликозидную связь, оценим относительную активность фермента $\tilde{A} = |X_n|^2 / |X_{no}|^2$, где $|X_n|^2$ – средний квадрат амплитуды колебаний аминокислотного остатка в присутствии метилрезорцина, $|X_{no}|^2$ – средний квадрат амплитуды колебаний аминокислотного остатка чистого лизоцима. Влияние числа аминокислотных остатков, расщепляющих гликозидные связи, на $\tilde{A}$ при нормировании сокращается. Поскольку динамическое воздействие на фермент обусловлено тепловыми колебаниями молекул растворителя, основной вклад в энергию колебаний рассматриваемой системы (рис. 2) вносят амплитуды колебаний с частотами ω_1 и ω_2 [10]. Тогда при $|X_{no}|^2 = X_o^2/(\omega_o\tau_o)^2$, $|X_n|^2 = X_o^2[\alpha/(\omega_1\tau_o)^2 + (1-\alpha)/(\omega_2\tau_o)^2]$, где $X_o = f_o/K_n$, относительная активность фермента $\tilde{A}$ примет вид

$$\tilde{A} = \alpha\left(\frac{\omega_o}{\omega_1}\right)^2 + (1-\alpha)\left(\frac{\omega_o}{\omega_2}\right)^2 =$$
$$= \alpha\left(0.7 + 0.3\sqrt{1 + \frac{2}{9}R}\right)^{-1} + (1-\alpha)\left(0.7 - 0.3\sqrt{1 + \frac{2}{9}R}\right)^{-1} \quad (10)$$

Здесь α и $(1-\alpha)$ – вклад колебаний с частотами ω_1 и ω_2 в ферментативную активность, $n = R/2$. Значения α можно найти из экспериментальных данных при $n \le 4$ или $R \le 8$.

При $n \ge 4$ метилрезорцин, как было отмечено выше, пластифицирует субстрат. Последнее приводит к тому, что в выражении (9) n становится постоянным ($n = 4$), и влияние метилрезорцина на ферментативную активность происходит через коэффициент упругости K_{hc}, который уменьшается при дальнейшем увеличении содержания метилрезорцина в растворе.

Установим зависимость K_{hc} от содержания метилрезорцина R. Так как при пластификации хитина наблюдается ослабление водородной связи K_h, к которой последовательно присоединяется коэффициент упругости пластифицированного хитина $K_{chi}(R-8)$,

$$K_{hc}^{-1} = K_h^{-1} + K_{chi}^{-1}(R-8) \quad (11)$$

Поскольку $K_{chi}(R-8)$ характеризует упругость опушки хитина, которая находится в стеклообразном состоянии, она пропорциональна температуре стеклования хитина, и действие пластификатора на коэффициент упругости хитина $(K_{chi})_o$ можно записать как $K_{chi}(R-8) = (K_{chi})_o Pl(R-8)$,

где $Pl(R-8)$ – функция пластификации хитина метилрезорцином. В общем случае функцию пластификации можно определить по данным работы [11]. В рассматриваемом случае нас интересуют только некоторые оценки. Поэтому учтем только характер зависимости функции пластификации от содержания пластификатора R и запишем ее в виде $Pl(R-8) = 1 - \beta(R/8-1)^{\xi}$ (β и ξ – некоторые константы). Тогда с учетом выражения для функции пластификации найдем K_{hc} из соотношения (11):

$$K_{hc} = K_h\left(1 - \gamma(R/8-1)^{\xi}\right)^{-1} \qquad (12)$$

($\gamma = \beta K_h/(K_{chi})_o$).

С учетом формулы (12) и принятых ранее допущений для оценки частот ω_1^2 и ω_2^2 уравнение для ω_{mr}^2 примет вид

$$\omega_{mr}^2 = \frac{K_n}{M_n}\left(1 + \frac{1}{1 - \gamma(R/8-1)^{\xi}}\right) \qquad (13)$$

Тогда, учитывая формулу (13), выражения для ω_1^2 и ω_2^2 можно записать как

$$\omega_1^2 = \frac{2K_n}{M_n}\left(1.5 + y + \sqrt{(1-y)^2+1}\right),$$

$$\omega_2^2 = \frac{2K_n}{M_n}\left(1.5 + y - \sqrt{(1-y)^2+1}\right),$$

где $4y = \left(1 - \gamma(R/8-1)^{\xi}\right)^{-1}$, а относительная активность фермента $\tilde{A}$ равна

$$\tilde{A} = 2.5\left(\alpha\left(1.5 + y + \sqrt{(1-y)^2+1}\right)^{-1} + (1-\alpha)\left(1.5 + y - \sqrt{(1-y)^2+1}\right)^{-1}\right) \qquad (14)$$

Оценим ξ и γ в выражении (14). Пусть $\tilde{A}$ имеет максимальное значение при $R = 32$ (примерно соответствует среднему значению R между положениями максимума и минимума $\tilde{A}$, полученных экспериментальным путем в работе [2]). Тогда при $\xi = 0.5$ значение $\gamma = 3.46$. Более точное значение ξ и γ можно найти по положению максимума $\tilde{A}$.

Ниже приведены экспериментальные $\tilde{A}_{exp}$ и расчетные $\tilde{A}_{cal}$ значения относительной ферментативной активности лизоцима $\tilde{A}$ при различных значениях R, рассчитанные по формулам (10) и (12) при $\alpha = 0.998$, $\gamma = 3.46$, $\xi = 0.5$:

R	0	3	6	8	12	25	50	100
$\tilde{A}_{exp}$, %	100	120	86	–	75	100	108	103
y	–	–	–	–	−0.173	−0.062	−0.036	−0.023
$\tilde{A}_{cal}$, %	100	92	87	84	85	62	107	96

Наблюдающиеся расхождения между $\tilde{A}_{exp}$ и $\tilde{A}_{cal}$ (рис. 3) обусловлены погрешностью эксперимента и допущениями относительно γ и ξ при $R > 8$. В области $0 < R \le 50$ погрешность определения $\tilde{A}$ составляет порядка 30%. В дальнейшем нас будет интересовать область $25 < R < 50$, где по предварительным оценкам должен находиться максимум $\tilde{A}$.

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ЧИСЛА МОЛЕКУЛ МЕТИЛРЕЗОРЦИНА ВО ВПАДИНЕ ЛИЗОЦИМА НА ЕГО МАКСИМАЛЬНУЮ ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ

Если вычислить максимальную ферментативную активность лизоцима при соответствующем ей значении R, то она неограниченно возрастает в области очень узких значений R. Однако реально наблюдают значения $\tilde{A}$, близкие к 200–300%. Последнее обусловлено тем, что в молекулах лизоцима имеют место флуктуации R, связанные с флуктуациями размеров впадин из-за флуктуации ориентации петель и толщины опушки. Поэтому ферментативная активность лизоцима имеет конечное значение. Ниже рассмотрим, как меняется выражение (14), если учесть флуктуации R.

Уравнение (14) при $\xi = 0.5$, $\gamma = 3.46$, $\alpha = 0.998$ можно преобразовать к следующему виду:

$$\tilde{A} = 0.866 - 0.0144z^{0.5}(1 - 0.577z^{0.5})^{-1} \qquad (15)$$

($z = R/8 - 1$).

Для оценки флуктуаций $\tilde{A}$ и z на ферментативную активность, особенно в точке максимума, преобразуем уравнение (15) и запишем его как

$$\left[69.4(\tilde{A} - 0.866)(1 - z/3) + 0.577\right]^2 = z$$

Пусть $\tilde{A} = \langle\tilde{A}\rangle + \delta\tilde{A}$, $z = \langle z\rangle + \delta z$, где $\langle\tilde{A}\rangle$ и $\langle z\rangle$ – средние значения $\tilde{A}$ и z соответственно, $\delta\tilde{A}$ и δz – флуктуации $\tilde{A}$ и z, относительно которых будем полагать, что они подчиняются нормальному закону распределения, т.е. $\langle\delta\tilde{A}\rangle = \langle\delta z\rangle = 0$. То же можно сказать относительно средних от нечетных степеней флуктуаций. Подставляя значения $\tilde{A}$ и z, выраженные через их средние и флуктуации,

в уравнение (15) и усредняя его, получим выражение для средних величин в приближении Лифшица–Розенцвейга [12]:

$$4(1-\langle z\rangle/3)^2W^2+\langle\delta z^2\rangle=4\langle z\rangle W, \qquad (16)$$

в котором $W=(69.4(\langle A\rangle-0.866))^2$.

При $\langle z\rangle=3$, где решение уравнения (15) обращалось в бесконечность, с учетом флуктуаций параметр $\langle\tilde{A}\rangle$, как следует из уравнения (16), равен

$$\langle A\rangle=0.866\pm0.0144(\langle\delta z^2\rangle/12)^{0.5}\sim0.866$$

В области $\langle z\rangle=3\pm3\sigma$, где $\sigma=(\langle\delta z^2\rangle)^{0.5}$,

$$\langle A\rangle=0.866\pm0.0176/\sigma^{0.5} \qquad (17)$$

Из выражения (17) можно оценить минимальное значение σ. При $\langle A\rangle=0$ $\sigma=4\times10^{-4}$ или $(\langle\delta R^2\rangle)^{0.5}=3.2\times10^{-3}$. Знаку плюс в выражении соответствует значение $\tilde{A}=1.732$. С учетом погрешности измерений $1.432<\tilde{A}_{max}<2.032$. В области $\langle z\rangle<3\pm3\sigma$ или $\langle z\rangle>3\pm3\sigma$

$$\tilde{A}=0.866-\frac{0.0144z^{0.5}(1-(\langle z\rangle-3)^2\langle\delta z^2\rangle/(3\langle z\rangle)^2)^{-1}}{1-0.577z^{0.5}}$$

Однако, учитывая сделанные выше оценки средних квадратов флуктуаций, их вкладом в рассматриваемой области можно пренебречь. Поэтому в области $\langle z\rangle<3-3\sigma$ или $\langle z\rangle>3+3\sigma$ значения $\tilde{A}$ можно определять из выражения (15), заменив их $\tilde{A}$ на $\langle\tilde{A}\rangle$, z на $\langle z\rangle$.

Ниже приведены расчетные значения $\tilde{A}_{cal}$ в области максимума ферментативной активности лизоцима и при различном содержании метилрезорцина R, $\alpha=0.998$, $\gamma=3.46$, $\xi=0.5$.

R	30	31	32	33	40	50	100
$\tilde{A}_{exp}$, %	–	–	–	–	–	108	103
z	2.75	2.875	3	3.125	4	3.2	11.5
$\tilde{A}_{cal}$, %	31	–26	84	214	105	87	92

По сравнению с точным выражением (14) имеются расхождения при $R=33$ (вместо $\tilde{A}=2.14$ получается $\tilde{A}=3.29$). Все остальные значения, определяемые по формулам (14) и (15), отличаются друг от друга и от экспериментальных значений в пределах погрешности измерений ±30%. Так как в области $30<R<40$ измерения не проводили, вычисленные значения максимальной ферментативной активности можно рассматривать как оценочные.

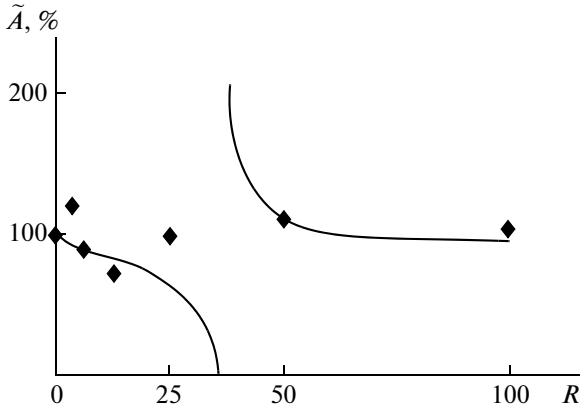


Рис. 3. Влияние метилрезорцина на ферментативную активность лизоцима относительно чистого лизоцима. Кривые – расчетные данные, точки – экспериментальные, взятые из работы [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по данным калориметрии можно определить температурную область работы фермента, а с помощью модели двух связанных осцилляторов рассчитать зависимость активности системы лизоцим–метилрезорцин от их мольного соотношения. Анализ зависимости ферментативной активности от концентрации метилрезорцина показывает, что она может возрастать по сравнению с чистым лизоцимом в ограниченных пределах (не более, чем в 3 раза). Эффективность лизоцима может быть увеличена при повышении температуры раствора, но ее рост ограничен температурой стеклования опушки лизоцима. Однако преимущество воздействия метилрезорцина на активность фермента заключается в том, что он целенаправленно действует на активный центр фермента. Происходит что-то вроде локального разогрева фермента. И несмотря на то, что повышение температуры фермента (от 36 до 55°C) приводит к увеличению активности нативного фермента в 2 раза, а модифицированного метилрезорцином в 1.3 раза [3], т.е. модифицированный фермент слабее реагирует на изменение температуры (он более стабилен к воздействию температуры), общий эффект повышения активности у модифицированного фермента оказывается большим.

Рассмотренные подходы могут быть использованы при анализе влияния степени полимеризации лизоцима на верхнюю границу температур-

ного диапазона работы фермента. В настоящей работе мы имели дело с экспериментальными данными по яичному лизоциму, у которого $N < N_c$. Увеличивая степень полимеризации опушки, как это было сделано в работе [6], можно расширить температурный диапазон работы фермента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеев Ю.И., Плащина И.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 6. С. 945.
2. *Plashchina I.G., Zhuravleva I.L., Martirosova E.I., Petrovskiy A.S., Loiko N.G., Nikolaev Yu.A., El-Registan G.I.* // Biotechnology in Medicine, Foodstuffs, Biocatalysis, Environment and Biogeotechnology. New York: Nova Sci. Publ., 2010. P. 87.
3. *Петровский А.С., Дерябин Д.Г., Лойко Н.Г., Михайленко Н.А., Кобзева Т.Г., Канаева П.А., Николаев Ю.А., Крупянский Ю.Ф., Козлова А.Н., Эль-Регистан Г.И.* // Микробиология. 2009. Т. 78. № 2. С. 1.
4. *Fox T.G., Flory P.J.* // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. № 6. P. 581.
5. *Матвеев Ю.И.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 690.
6. *Lesnierowski G., Cegielska-Radziejewska R., Kijowski J.* // World's Poultry Sci. J. 2004. V. 60. № 3. P. 303.
7. *Matveev Yu.I.* // Starch: from Polysaccharides to Granules, Simple and Mixture Gels. New York: Nova Sci. Publ., 2004. P. 37.
8. *Фёршт Э.* Структура и механизм действия ферментов. М.: Мир, 1980.
9. *Матвеев Ю.И.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 84.
10. *Морз Ф.* Колебания и звук. М.; Л.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1949.
11. *Matveev Y.I., Grinberg V.Y., Tolstoguzov V.B.* // Food Hydrocolloids. 2000. V. 14. № 5. P. 425.
12. *Лифшиц И.М., Розенцвейг Л.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1946. Т. 16. № 11. С. 967.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 704–709

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:542.954:547.491.6

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ELECTROSPUN SILK FIBROIN NANOFIBER WITH ADDITION OF 1-ETHYL-3-(3-DIMETHYLAMINOPROPYL) CARBODIIMIDE[1]

© 2011 г. Feng Zhang[a, b], Huan X. Zhang[b], Bao Q. Zuo[a, c], and Xue G. Zhang[b]

[a] College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Ganjiang Eastern Road, Suzhou Jiangsu 215021, China

[b] Institute of Medical Biotechnology; Soochow University; Jiangsu Province Key Laboratory of Stem Cell; Soochow University, Suzhou Jiangsu 215007, China

[c] National Engineering Laboratory for Modern Silk, Soochow University, Renai Road, Suzhou Industrial Park, Suzhou Jiangsu 215123, China

e-mail: hzhang@suda.edu.cn, bqzuo@suda.edu.cn

Received October 1, 2010
Revised Manuscript Received January 12, 2011

Abstract—The silk fibroin (SF) nanofiber mats with good water resistance and mechanical property were directly prepared by adding crosslinker 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) into the electrospin solution. The effect of EDC on the morphology, structure and physical properties of SF nanofiber mats was analyzed. With the addition of EDC, the average fiber diameter increased from 262 to 635 nm. The results from FTIR, TG-DTA and X-ray diffraction showed that EDC induced the structural transition from random coil to β-sheet conformation. Furthermore, the solubility and mechanical properties of SF nanofiber mats were obviously improved when the crosslinker EDC was used.

INTRODUCTION

Recently, many researchers have been interested in silk fibroin because of its outstanding mechanical properties, good biocompatibility, biodegradability and minimal inflammatory reaction [1–3]. To meet the demands of different applications, the native silk have been processed into different shapes, such as film [4], nanofiber mats [5], foams [6] and tubes [7]. However, the regenerated silk fibroin is water-soluble and has poor mechanical properties for their secondary structure is mainly random coil or α-helix conformation. The most common method to convert the random coil or α-helix conformation of silk fibroin into β-sheet conformation is to treat the SF by organic solvent, such as methanol or ethanol [8, 9]. With the methanol or ethanol post-treatment, the silk fibroin is water insoluble but very fragile with poor mechanical properties, especially under the wet conditions.

EDC is extensively used for its low toxicity, such as a crosslinker of collagen, hyaluronic acid, gelatin to improve their strength and stability [10, 11], covalently couple proteins to biomaterials, for example, couple recombinant human bone morphogenetic protein onto silk fibroin films [12], crosslink collagen with glycosaminoglycan [13], and immobilize Vascular Endothelial Growth Factor to the collagen scaffold [14].

In this paper, the SF nanofiber mats prepared by adding EDC into the electrospin SF-formic acid solution demonstrated good water resistance and mechanical property, and the effect of EDC crosslinker on the morphology, water stability, mechanical properties and secondary structure was investigated.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of SF Nanofiber Mats

Raw *Bombyx mori* silk fibers were degummed three times with 0.5% (w/w) Na_2CO_3 solution for 30 min at 100°C, and then rinsed with distilled water. The degummed silk fibroin (SF) was dissolved in a mixture of solvents composed of LiBr/ethanol (40/60) for 6 h at 80°C. After a dialysis with a cellulose tubular membrane (molecular cutoff = 8000~14000, Sigma, USA) in distilled water for 3 days, the SF solution was filtered and then air-dried to obtain the regenerated SF films.

EDC (Shanghai Medpep Co. Ltd., Shanghai, China) was directly added into the 9% SF-formic acid solution (low speed stir for 1 h) that was prepared by dissolving regenerated SF films in 98% formic acid for 3 h (the weight ratio of EDC/SF was 1/9).

The electrospinning setup used in this study consists of a syringe and a needle (0.9 mm OD × 0.5 mm ID), a rectangular (20 × 10 cm) aluminum foil collecting plate, a high voltage power supply (which can supply positive voltage from 0 to 30 kV) (DW-P503-4AC, Dongwen High Voltage Power Tianjin Power Supply Plant, China), and a syringe pump (WZ-50C66T, Medical Instrument Corporation of Zhejiang University, Zhejiang, China). In the electrospinning process,

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

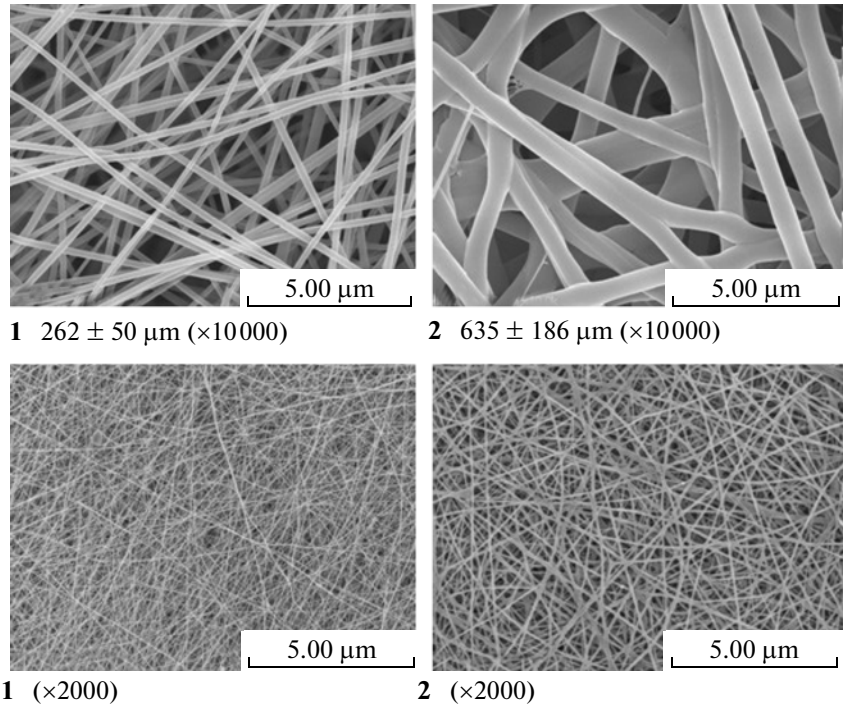


Fig. 1. SEM micrograph of SF nanofiber mats (**1** – non-crosslinked SF mats; **2** – crosslinked SF mats).

a high voltage of 12 kV was applied to the syringe needle, and then the electrospun SF nanofiber mats were collected on the collecting plate that was placed at a distance of 10 cm from the needle. Mass flow rate of solutions was 0.2 ml/h. The samples 1 and 2 are corresponding to non-crosslinked and crosslinked SF nanofiber mats, respectively. The electrospinning experiments were performed at room temperature.

Characterizing Techniques

Scanning electron microscopy. Before the diameter measurements of the nanofibers acquired randomly from SEM images using German Leica BME biomacroscope, the samples were mounted on copper plate and sputter-coated with 20–30 nm gold layer. For each sample, the diameter was the average of 100 measurements.

FTIR analysis. Fourier transform infrared (FTIR) spectra was obtained using a Magna spectrometer (NicoLET5700, America) in the spectral region of 400–4000 cm^{-1}. The powdered electrospun SF was pressed into potassium bromide (KBr) pellets prior to data collection.

X-ray diffraction analysis. The theta-theta diffractometer (X'PERT PRO MPD, PANalytical Company, Holland) with CuK_α radiation working at 40 kV and 40 mA was used to record X-ray diffractogram in the interval $2\theta = 20°–45°$ with scan rate 2 K/min.

TG-DTA analysis. Thermogravimetry/differential thermal analyses were performed with TG-DTA and PE-SII units (USA), between 40 and 380°C at a heating rate 10°C/min and nitrogen flow of 30 ml/min, the samples weight was about 5 mg.

Hot-water solubility test. The solubility of sample 1 and 2 in distilled water was evaluated at concentration of 1 mg/ml, and oscillated at 37.5°C water bath for 24 h. The water solubility was calculated using the average of 3 specimens coming from sample 1 and 2 with the following equation.

$$\text{Water solubility } (\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

W_0 is dry weight before hot water dissolution; W_1 is dry weight after hot water dissolution.

Tensile testing. Mechanical properties of samples 1 and 2 were determined by an automatic Tensile tester (Instron electronic strength tester 3365) at 20°C, and 65% RH. Strips measuring 5 × 0.5 cm were glued on a paper frame and then mounted on Instron tensile tester, and average tensile properties from five specimens were measured. The sample was broken by elongation rate 0.2 mm/s.

RESULTS AND DISCUSSION

Morphology of Electrospun SF Nanofiber Mats

Figure 1 shows SEM micrographs of the SF nanofiber mats electrospun with and without EDC (×2000 and 10000). The average diameter of a sample 1 (262 nm) was smaller than that of a sample 2 (635 nm). Also, the crosslinked fibers were not as

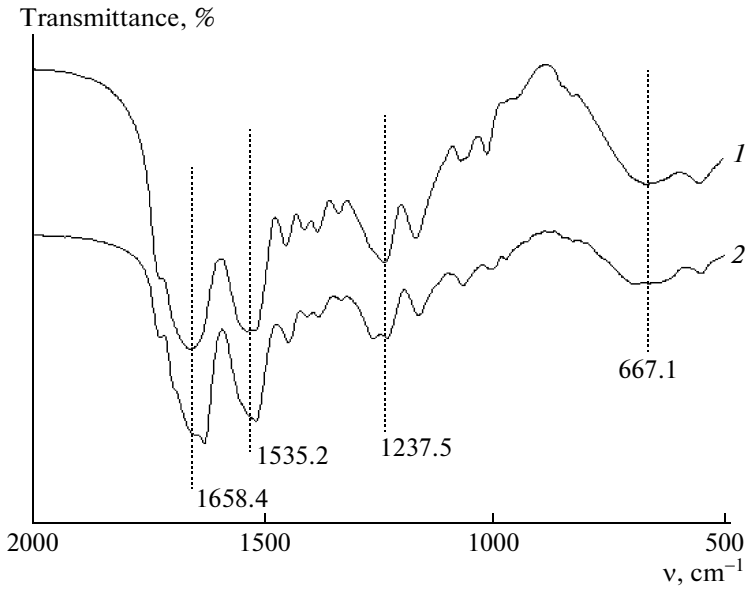


Fig. 2. FTIR spectra of SF nanofiber mats (*1* – non-crosslinked SF mats; *2* – crosslinked SF mats).

smooth in appearance as non-crosslinked ones. Compared with the non-crosslinked fibers, the surface of the crosslinked ones was much grainier and rougher, and the adhesion was significant.

FTIR

IR is a powerful and common tool for the protein conformations analysis, and is frequently used to investigate the conformation changes of silk fibroin [15]. Changes in structure of silk-fibroin nanofiber mats crosslinked by EDC were determined by FTIR, as shown in Fig. 2. There was no novel peak in sample 2, but the two samples exhibited completely different characteristic peaks which implied their different secondary structure. The absorption bands of sample 1 at wave number of 1658 cm^{-1} (amide I), 1535 cm^{-1} (amide II), 1237 cm^{-1} (amide III) and 667 cm^{-1} (amide IV) attributed to the random coil or α-helix conformation. These IR results suggested the prevailing amorphous structure of SF nanofiber mats electrospun without EDC. The FTIR absorbance peaks of sample 2 at 1631, 1520, and 696 cm^{-1} were generally considered to be characteristic of β-sheet structure. And the doublets at 1263 and 1237 cm^{-1} are assigned to amide III, and the signal at 1237 and 1263 cm^{-1} were associated with random-coil conformation and β-sheet conformation [5, 7], respectively.

Table 1. A content of secondary structures in electrospun SF nanofiber mats in per cents

Sample	β-sheet	Random coil	α-helix	β-turn
1	36.3248	19.2148	17.4649	26.9955
2	51.4649	8.8132	18.4683	21.2536

The secondary structure of silk fibroin could be analyzed quantitatively through an established technique which had been reported previously [16, 17]. Amide I absorption (1700–1600 cm^{-1}) was the most useful for determining protein secondary structures because it arised predominantly from C=O stretching vibration. It was well known that natural protein contains more than one secondary structure, so absorption peaks overlap in the amide I region to yield a featureless band, which had been resolved into several distinct bands by second-derivative. To determine the proportion of individual resolved amide I components, we interatively fitted Gaussian curves to deconvolved spectra. We assigned each separated amide I components to secondary structure based on previous studies [16, 17]. Table 1 shows the proportion of each secondary structure of electrospun nanofiber mats. Compared to sample 1, sample 2 had more abundant β-sheet and lower proportion of random coil and β-turn, and almost the same proportion of α-helix, which indicated that EDC induced the formation of β-sheet mainly from random coil.

X-ray Diffraction

X-ray diffraction was carried out to study the crystalline structure of the SF nanofiber mats. Figure 3 shows the diffraction pattern of the SF nanofiber mats. The non-crosslinked SF nanofiber (curve *1*) exhibited only one main diffraction peak at 22.4° corresponding to the spacing of 3.96 Å, attributed to Silk I. The crosslinked SF nanofiber (curve *2*) showed diffraction peaks at 20.8° and 23.8° corresponding to the spacing

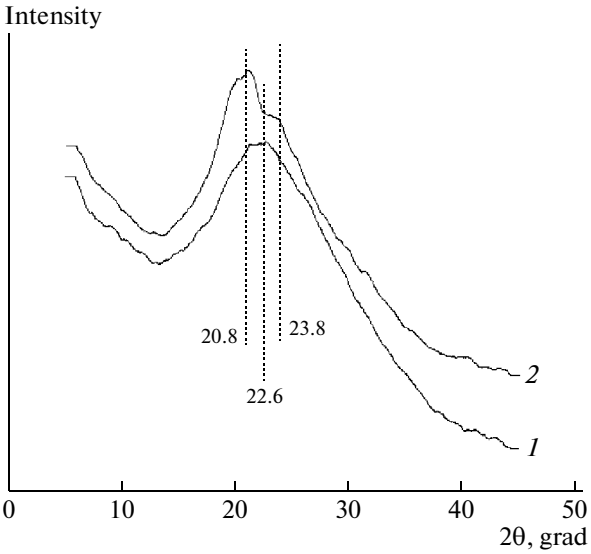


Fig. 3. X-ray diffraction of SF nanofiber mats (*1* – non-crosslinked SF mats; *2* – crosslinked SF mats).

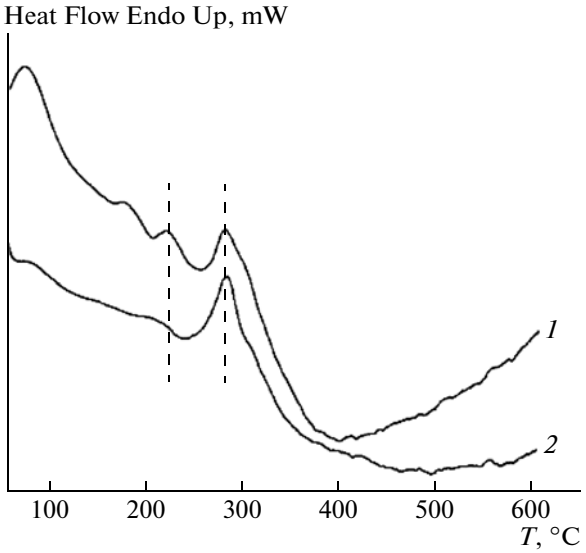


Fig. 4. DTA curve of SF nanofiber mats (*1* – non-crosslinked SF mats; *2* – crosslinked SF mats).

of 4.31, 3.70 Å, respectively, that were attributed to Silk II [18]. The main diffraction peak shifted from 22.4° to 20.6° and the new diffraction peak at 24.0° demonstrated that EDC crosslinker increased the formation of β-sheet structure from random coil. The results of X-ray diffraction were in accord with the FTIR analysis.

TG-DTA Curve

DTA curves were measured in order to investigate the thermal behavior of SF nanofiber mats. Figure 4 shows DTA-thermograms of SF nanofiber mats electrospun with or without EDC. The DTA curve of sample 1 showed a main endothermic peak at around 282°C which was attributed to the thermal decomposition of silk fibroin [19], and a endothermic peak at around 181°C which was the glass transition of SF, and a exothermic peak at around 207°C which was due to the structure transition from random-coil to β-sheet conformation [19]. When EDC was added into the electrospin solution, the corresponding SF mats (sample 2) demonstrated a higher main endothermic peak at 285°C, while the glass transition peaks and structural transition peak were hard to detect. Furthermore, the two curves all showed an obvious endothermic peak at about 224°C.

Figure 5 shows the differential thermogravimetric (DTG) curves of SF nanofiber mats. The tested samples showed two distinct negative peaks under the tested temperature: (*1*) small peak at 150–250°C; (*2*) major peak at 250–400°C. The DTG peaks represented specific thermal decomposition process accompanying weight loss.

The thermal decomposition temperature of silk fiber is about 320°C, which is detected in the case of well-oriented fiber containing β-sheet structure [20]. It suggested that the silk fibroin molecule of crosslinked SF nanofiber mats was oriented to some extent. From the DTG curves, we know that the endothermic peak at about 224°C in DTA curves because of a small weight loss. The TG-DTA analysis confirmed IR and X-ray diffraction results that structural transition of SF nanofiber mats from random coil to β-sheet structure.

Hot Water-Solubility

Water resistance of SF nanofiber mats was very important for biomedical application. Non-treated SF

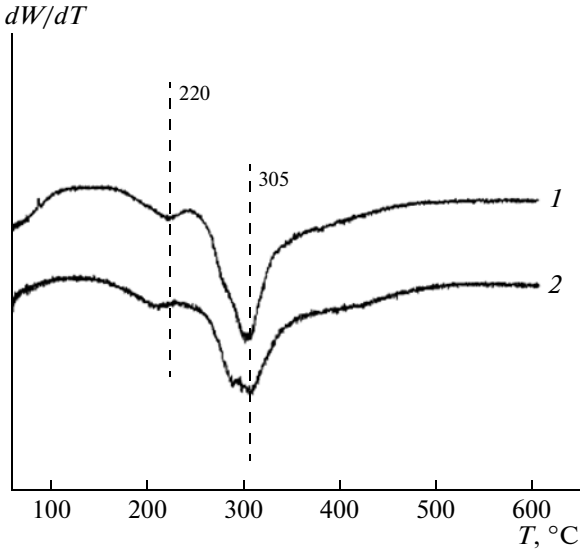


Fig. 5. DTG curve of SF nanofiber mats (*1* – non-crosslinked SF mats; *2* – crosslinked SF mats).

Table 2. Water solubility of SF nanofiber mats (1 – non-crosslinked SF mats; 2 – crosslinked SF mats)

Sample		Dry weight before dissolution	Dry weight after dissolution	Water solubility, %	Average, %
1	1'	0.0206	0.0135	34.61	36.4 ± 3.1
	2'	0.048	0.034	29.05	
	3'	0.044	0.028	36.36	
2	1'	0.0306	0.0253	17.37	16.6 ± 0.7
	2'	0.0214	0.0178	16.74	
	3'	0.0319	0.0269	15.67	

nanofiber mats were easily swollen and readily soluble in water. Usually, the SF nanofiber matrices were treated either with organic solution or with water vapor to enhance the stability of the nanofiber mats in water; however, these post-treated SF nanofiber mats were often very brittle. In our study, we added crosslinker EDC into electrospin solution to prepare water-resistance SF nanofiber mats whose weight loss was about 16% (as shown in Table 2), which was quite similar to that of mats treated with an aqueous methanol solution or water vapor. The weight loss of non-crosslinked SF nanofiber mats was about 36%, which was also similar to obtained in the previous report [21]. It is evident that the addition of EDC was highly effective in improving the water resistance, which made the water solubility to decrease from 36.4 to 16.6%.

Mechanical Properties

The mechanical property of SF nanofiber mats were tested, as shown in Table 3. The tensile strength of the crosslinked SF nanofiber mats was increased, compared to non-crosslinked SF nanofiber mats, mainly due to the increase of the crystalline regions and the EDC-crosslinke influence (like hydrogen bond) and fibers sintering (Fig. 1). Furthermore, the elongation at break of the crosslinked sample was substantially increased, indicating a network structure was formed due to the formation of the direct amide link within the silk fibroin. So, the increase of tensile strength and elongation at break made the SF nanofiber mats more suitable for practical tissue engineering applications.

Water-soluble EDC was recently known to be non-toxic and biocompatible, because it was not incorporated directly into the crosslinked sponge structure, but rather changed to water-soluble urea derivatives. The cytotoxicity of the urea derivative was found to be quite low compared with that of EDC [22]. In this paper, the addition of EDC changed the fiber diameter, water resistance, thermal behavior and mechanical properties, which was the result of the structural transition. But the reason of the structural transition was unclear. EDC conjugation resulted in the formation of a direct amide link within the silk fibroin. In our approach, the carboxylic groups on the silk fibroin were activated by EDC, and then the activated carboxylic groups were expected to react with amine groups. It had been reported that the blending of SF and chitosan also induced β-structure when the hydrogen bond forming between SF and chitosan [23]. Furthermore, Noishiki et al. reported that the β-structure formation of SF induced by contacting with cellulose whiskers when they prepared composite films of cellulose whisker and fibroin [24]. Here, we also found the structure transition from random coil to β-structure with the addition of EDC. It was interesting that the crosslinked as-spun SF nanofiber mats was water soluble which was the same as the non-crosslinked SF nanofiber mats, but the water resistance was greatly improved several days later. This seems to indicate the structural transition is a time-dependent process which needs a further investigation.

Table 3. Mechanical properties of SF nanofiber mats (1 – non-crosslinked SF mats; 2 – crosslinked SF mats)

Sample	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %
1	7.9 ± 3.3	26.3 ± 8.2
2	8.6 ± 2.3	45.6 ± 15.8

CONCLUSIONS

In this study, we added EDC into the electrospin SF solution to prepare SF nanofiber mats with good water-resistance and mechanical properties. The results showed that the water-resistance, tensile strength and elongation at break were obviously improved due to the SF structural transition and EDC-crosslinke influence. The conformation transition of SF was approved by FTIR, X-ray diffraction and TG-DTA analysis. The SF nanofiber mats electrospun in this way had good water-resistance and mechanical property, which made it a promising candidate scaffold materials for tissue engineering.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Natural Science Foundation Project of China (Nos. 30671041 and 30870642) and Natural Science Foundation and Natural College Science Foundation of Jiangsu Province (BK2009119, 06KJA18025).

REFERENCES

1. J. Perez-Rigueiro, C. Viney, J. Llorca, and M. Elices, Polymer **41**, 8433 (2000).
2. H. Y. Cheung and K. T. Lau, Key Eng. Mater. **326**, 457 (2006).
3. G. H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R. L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, and D. L. Kaplan, Biomaterials **24**, 401 (2003).
4. Y. Kawahara, K. Furukawa, and T. Yamamoto, Macromol. Mater. Eng. **291**, 458 (2006).
5. F. Zhang, B. Q. Zuo, H. X. Zhang, and L. Bai, Polymer **50**, 279 (2009).
6. S. J. He, R. Valluzzi, and S. P. Gido, Int. J. Biol. Macromol. **24**, 187 (1999).
7. Y. M. Yang, F. Ding, J. Wu, W. Hu, W. Liu, J. Liu, and X. S. Gu, Biomaterials **28**, 5526 (2007).
8. J. Magoshi, Y. Maghosi, and S. Nakamura, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. **19**, 185 (1981).
9. M. Tsukada, Y. Gotoh, M. Nagura, N. Minoura, N. Kasai, and G. Freddi, J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. **32**, 961 (1994).
10. H. M. Powell, and S. T. Boyce, Biomaterials **27**, 5821 (2006).
11. Y. S. Choi, S. R. Hong, Y. M. Lee, K. W. Song, M. H. Park, and Y. S. Nam, J. Biomed. Mater. Res. **48**, 631 (1999).
12. V. Karageorgiou, L. Meinel, S. Hofmann, A. Malhotra, V. Volloch, and D. L. Kaplan, J. Biomed. Mater. Res. A **71**, 528 (2004).
13. J. S. Pieper, T. Hafmans, P. B. van Wachem, M. J. van Luyn, L. A. Brouwer, J. H. Veerkamp, and T. H. van Kuppevelt, J. Biomed. Mater. Res. **62**, 185 (2002).
14. Y. H. Shen, M. S. Shoichet, and M. Radisic, Acta Biomater. **4**, 477 (2008).
15. B. M. Min, L. Jeong, K. Y. Lee, and W. H. Park, Macromol. Biosci. **6**, 285 (2006).
16. D. M. Byler and H. Susi, Biopolymers **25**, 469 (1986).
17. M. Jackson and H. H. Mantsch, Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. **30**, 95 (1995).
18. C. X. Liang and K. Hirabayashi, Polymer **33**, 4388 (1992).
19. J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, N. Kasai, and M. Kakudo, J. Poly. Sci. Polym. Phys. Ed. **15**, 1675 (1977).
20. M. Tsukada, H. Shiozaki, Y. Goto, and G. Freddi, J. Appl. Polym. Sci. **50**, 1841 (1993).
21. B. M. Min, L. Jeong, K. Y. Lee, and W. H. Park, Macromol. Biosci. **6**, 285 (2006).
22. X. H. Wang, D. P. Li, W. J. Wang, Q.L. Feng, F. Z. Cui, Y. X. Xu, X. H. Song, and M. V. D. Werf, Biomaterials **24**, 3213 (2003).
23. X. Chen, W. Li, and T. Yu, J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. **35**, 2293 (1997).
24. Y. Noishiki, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, and J. Magoshi, J. Appl. Polym. Sci. **86**, 3425 (2002).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 710–715

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(14+64):547.538.141

SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF POLY(2-METHOXY-5-(2'-ETHYLHEXYLOXY)-*p*-PHENYLENE VINYLENE-*co*-STYRENE) COPOLYMERS[1]

© 2011 г. Xiaodan Lü, Yao He, and Changli Lü

Institute of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

e-mail: lucl055@nenu.edu.cn (C. Lü)

Received, June 18, 2010
Revised Manuscript Received October 8, 2010

Abstract – A series of conjugated and non-conjugated copolymers of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylene vinylene-*co*-styrene) were synthesized via a typical chlorine precursor route. The obtained copolymers were characterized by FTIR spectra, Uv-vis spectra, ^{1}H NMR and GPC. The results obtained indicated that the introduction of non-conjugated PS segments in MEH-PPV led to the interruption of conjugation structure and shortened the effective conjugated length, by which the optical properties of the conjugated polymer can be adjusted.

INTRODUCTION

Since the discovery of electroluminescence of conjugated polymers, the researches on conjugated polymers have attracted considerable attention in versatile applications, such as electroluminescene, photovoltaics and optical sensors [1–5]. Poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) as the first electroluminescent material discovered in 1990 [6], has received a great deal of interest because of its unique photoelectronic properties and variety of derivatives [4, 7–10]. Now, PPV and its derivatives have become the most classical conjugated polymers used in organic light-emitting diodes (OLEDs), solar cells, and biosensor, etc. [11–13]. In particular, poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene) (MEH-PPV) is one of the most widely studied and utilized polymer in different fields due to its relatively good solubility and easy processability [14–17].

In organic conjugated system, the conjugation length influences on the band gap from HOMO to LUMO. Generally speaking, a shorter conjugation length makes a larger band gap. Therefore, when a non-conjugated segment is incorporated into a conjugated chain, the conjugation will be interrupted, and the resultant copolymer will have a blue-shifting luminescence. Many conjugated/non-conjugated copolymers based on PPV and its derivatives comprising a combination of different aryl units have been studied [18–22]. But these copolymers may be easily transformed into the fully conjugated copolymer by acid or thermal disposal. Tang J. et al. have reported a new method to incorporate the non-conjugated polystyrene segments into the PPV backbone [23–26]. However, the studies aimed at the improvement of the synthetic strategy of non-conjugated segments incorporation to PPV or its derivatives are relatively rare. In view of the importance of MEH-PPV and its low solubility in organic solvent, we report about successful synthesis of the copolymer with the conjugated MEH-PPV and the non-conjugated polystyrene with adjustable optical property and excellent solubility. The structure and composition of the obtained copolymers were characterized by FTIR spectra, ^{1}H NMR spectra and GPC. The PL properties of these copolymers were also investigated.

EXPERIMENTAL

2-Ethylhexyl bromide (95%) was purchased from Acros. Styrene was distilled under reduced pressure before use. 1,4-Dioxane was purified by distillation in the presence of sodium and stored over silica gel-self indicator. *tert*-BuOK was freshly prepared by reaction of *tert*-BuOH with potassium. 4-Methyloxyphenol, tetrabutyl ammonium bromide and other chemical reagents were used as received.

Synthesis of methoxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzene (**1**) was carried out according to procedure described in [27]. To a stirred mixture of 4-methyloxyphenol (10.0 g, 81 mmol), KOH (5.6 g, 0.1 mol), tetrabutyl

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

Properties of the resultant copolymers synthesized from the copolymerization by changing the amounts of styrene

Sample	Styrene [a], ml	Styrene/compound **2** (mol ratio)	Styrene units content [b], mol %	M_n^c	PD[d]	Color[e]	Emission peaks[f], nm
MEH-PPV	0	–	–	2.63×10^4	3.68	red	565
$\mathbf{P_1}$	3	10	46.21	4.45×10^4	1.89	red-orange	558
$\mathbf{P_2}$	6	20	54.72	3.61×10^4	2.95	orange	554
$\mathbf{P_3}$	12	40	62.33	4.01×10^4	3.51	yellow	548

[a] Volume of styrene adding to the reaction.

[b] Styrene units molar content in the copolymers calculated by equation (1).

[c] Number-average molecular weight.

[d] Polydispersity index (M_w/M_n).

[e] The color of the solid powders of the polymers.

[f] Emission peaks of the polymers in $CHCl_3$ with a concentration of 0.01mg ml^{-1}.

ammonium bromide (0.5 g, 17 mmol) and water (30 ml) 2-ethylhexyl bromide (15.4 g, 80 mmol) was added. The reaction mixture was then heated to reflux for 3 days under N_2 atmosphere. After cooling to room temperature the resulting mixture was extracted with 150 ml of diethyl ether and the organic layer was washed with 100 ml of 0.5 M NaOH and 100 ml water respectively, then it was dried over anhydrous Na_2SO_4 and finally, diethyl ether was eliminated in vacuum. Residual was purified by column chromatography (silica gel; petroleum ether/diethyl ether (3/1) as an eluent). The light yellow liquid product **1** (14.9 g) was obtained by vacuum distillation (78% yield). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.84 (s, 4H, aromatic H), 3.8 (s, 2H, $-OCH_2-$), 3.78 (s, 3H, $-OCH_3$), 0.9–1.7 (m, 15H).

1,4-Bis(chloromethyl)-5-(2-ethylhexyloxy)-2-methoxy-benzene (**2**) was synthesized by reacting 10 g (43 mmol) of compound **1** with 20 g of formaldehyde and 40 ml of concentrated hydrochloric acid in 30 ml of 1,4-dioxane [20, 28]. After that the solution was heated at 90°C for 3 days, then cooling ethyl acetate and water were added into the reaction mixture, a mass of white precipitates were emergent. After filtration, the crude solid was dissolved in a small amount of hot cyclohexane, and then the solution was poured into ice-cold methanol. The white solid was obtained after filtration and vacuum drying (6.06 g, 43% yield, mp 47–48°C). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.92 (d, 2H, aromatic H), 4.64 (s, 4H, $-CH_2Cl$), 3.88 (d, 2H, $-OCH_2-$), 3.86 (s, 3H, $-OCH_3$), 0.9–1.75 (m, 15H).

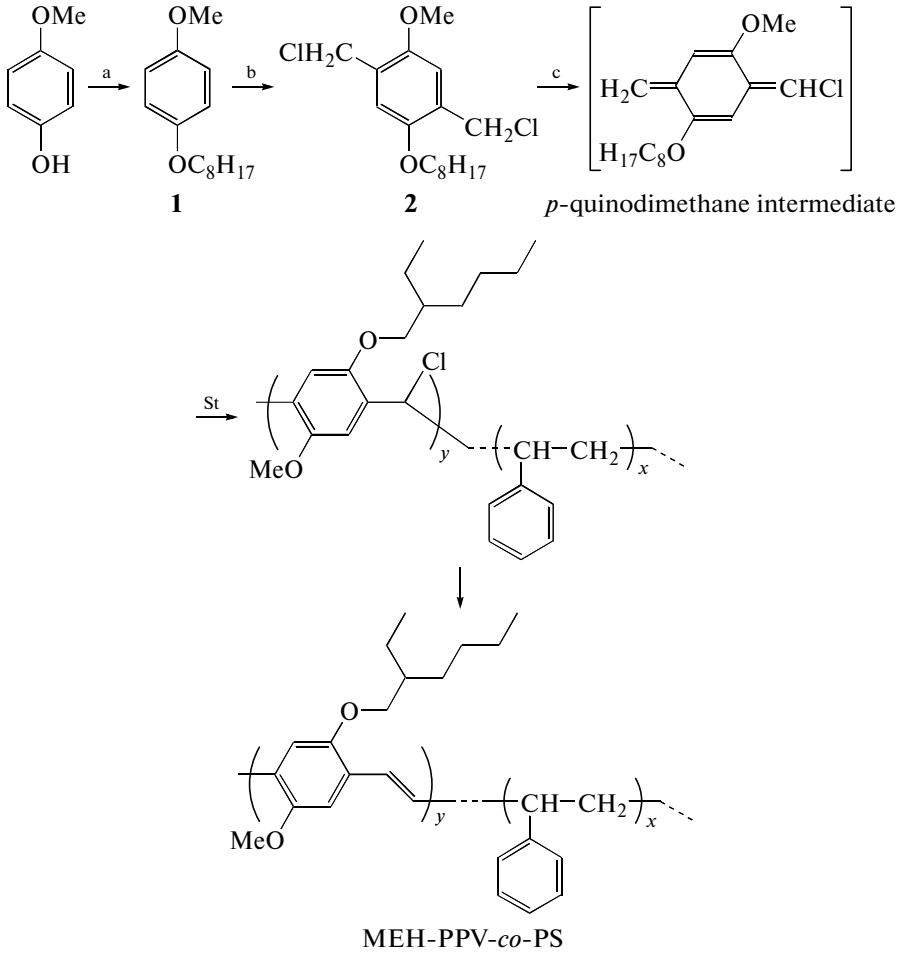
For synthesis of MEH-PPV and copolymers to a round-bottom flask 3.5 g of *tert*-BuOK, 20 ml of dry 1,4-dioxane and different volume of styrene (see table) were added. Under N_2 atmosphere, a solution of compound **2** (1.0 g) in dry 1,4-dioxane (10 ml) was added dropwise into the above reaction system. During this procedure, the solution gradually turned from colorless to orange-red. The reaction mixture was stirred at 60°C for 4 h, then the solution was cooled to room temperature and poured into a large amount of methanol. The precipitate was collected and washed with diethyl ether several times. The product was further purified by re-precipitating from $CHCl_3$/MeOH and dried in vacuum. By dosage of styrene with 3, 9, 12 ml, three kinds of copolymers ($\mathbf{P_1}$, $\mathbf{P_2}$ and $\mathbf{P_3}$) were obtained, respectively. Elemental analysis. $\mathbf{P_1}$: C, 83.2%, H, 9.0%; $\mathbf{P_2}$: C, 80.8%, H, 9.0%; $\mathbf{P_3}$: C, 84.0%, H, 8.6%.

FTIR spectra were recorded on a Magna 560 FT-IR spectrometer. ^{1}H NMR spectra were obtained from an AVANCE 500MHz Bruker spectrometer in $CDCl_3$ solution. UV-vis absorption spectra were recorded on a Vary 500 UV-vis-NIR spectrometer in the range 200–800 nm. The photoluminescent properties of MEH-PPV and copolymers were measured on a Cary Eclipse fluorescent spectrometer. The molecular weights of polymers were estimated at a flow rate of 1.0 ml min^{-1} at 25°C by GPC on a Waters instrument, using $CHCl_3$ as eluent, and the molecular weights were determined using polystyrene standards. Elemental analysis was performed using a Perkin-Elmer 2400 series II analyzer.

RESULTS AND DISCUSSION

The preparation process of copolymer is illustrated in scheme. The mechanism of the copoly-

merization is possible free-radical copolymerization [25]. Firstly, compound **2** eliminates HCl and forms *p*-quinodimethane intermediate in the presence of *tert*-BuOK. The *p*-quinodimethane intermediate being both initiator and monomer possesses high activity in self-polymerization at low temperature. Styrene and *p*-quinodimethane is a couple of isomers. However, Styrene needs elevated temperature to undergo self-polymerization. When the content of styrene in the reaction system is low, we can only obtain MEH-PPV homopolymer. So in order to obtain the copolymers with high content of styrene units, extremely large amount of styrene is added into the reaction system. The decrease of the *p*-quinodimethane intermediate concentration leads to suppression of the *p*-quinodimethane self-polymerization. Evidently, the two kinds of structural units are most possibly randomly arranged in the main chain of the copolymers. The detailed structure and sequence distribution of the two units in the main chain of copolymers are difficult to confirm [24, 25]. This needs further study. The obtained copolymers have excellent solubility in $CHCl_3$ and THF. The color of the copolymers gradually becomes lighter with increasing amount of styrene in the reaction of the copolymerization.



MEH-PPV-*co*-PS

Scheme. Synthetic route of MEH-PPV-*co*-PS copolymers: a) 2-Ethylhexyl bromide, KOH, TBABr, H_2O, N_2, reflux, 3 d; b) HCHO, HCl, 1,4-dioxane, 90°C, 72 h; c) styrene, *tert*-BuOK, 1,4-dioxane, N_2, 60°C, 4 h.

Figure 1 shows the FTIR spectrum of MEH-PPV (curve *a*) and copolymer $\mathbf{P_2}$ (curve *b*). The peaks at 3033, 1614 and 1502 cm^{-1} are characteristic of benzene ring. The peaks at 2954, 2924, 2862, 1462 and 1386 cm^{-1} belong to the characteristic vibrations of CH_2 and CH_3 groups of the side chains for MEH-PPV and the main chains for PS. The peaks at 3058 and 966 cm^{-1} are assigned to the olefinic C–H stretching and trans-substituted olefinic C–H bending of MEH-PPV, respectively [29]. The characteristic peaks at 769

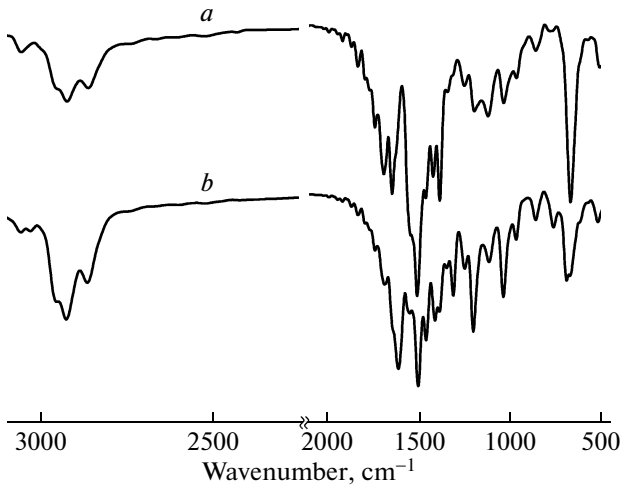


Fig. 1. FTIR spectra of (*a*) MEH-PPV and (*b*) $\mathbf{P_2}$.

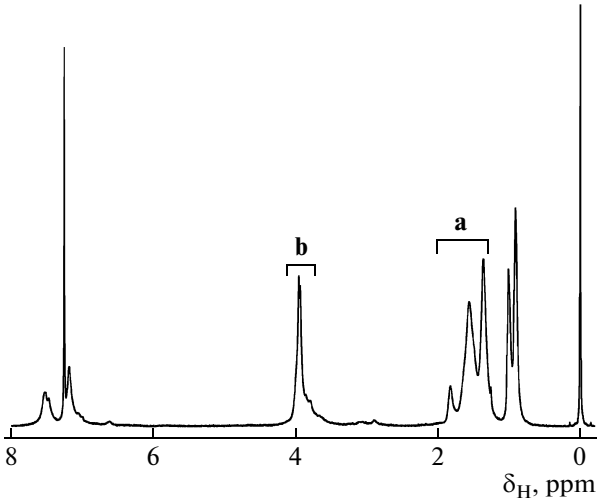


Fig. 2. ^{1}H NMR spectra of $\mathbf{P_1}$. Region **a** – the resonance of $-OCH_3$ and $-OCH_2-$ groups of the alkoxy chains of MEH-PPV unit; Region **b** – the resonance of methylene and methenyl groups for both MEH-PPV and styrene units.

and 692 cm^{-1} are attributed to the C–H bending of mono-substituted benzene of pure polystyrene [25], however, these peaks can not be observed in the spectrum of pure MEH-PPV. These results confirm that the PS segments as non-conjugated spacers have been successfully copolymerized in the conjugated MEH-PPV backbone chains.

The structure of the obtained copolymers was determined by ^{1}H NMR (see table) and all the copolymers exhibited similar spectrum profiles. Figure 2 shows ^{1}H NMR spectrum of copolymer $\mathbf{P_1}$ in $CDCl_3$. The resonance (region **b**) at 3.75–4.1 ppm is assigned to the $-OCH_3$ and $-OCH_2-$ groups of the alkoxy chains of MEH-PPV unit. The peaks at 1.01 and 0.91 ppm belong to the $-CH_3$ of the ethylhexyloxy substitute. The peaks at lower field can be attributed to the conjugated benzene rings and vinyl units [30, 31]. The resonance (region **a**) at 1.23–1.89 ppm belong to methylene and methenyl groups for both MEH-PPV and styrene units, which can be used to affirm the composition of the copolymer [25]. We presume that the structures of MEH-PPV and styrene units in the copolymer are the same as in their homopolymers, the molar content of styrene units in the copolymers can be calculated by the following equation:

$$St\% = [(5I_a - 9I_b)/(5I_a - 6I_b)] \times 100\%, \qquad (1)$$

where I_a and I_b represent the peak integrals in the region **a** and **b**, respectively. The calculated results are listed in table. It can be seen that the content of styrene unit in the copolymers increased with increasing amounts of styrene. But the enhanced ratio of styrene unit in the copolymers is not linear with the adding amount of styrene. This result indicates that *p*-quinodimethane intermediate also has high activity at low concentration, even when the content of styrene is 40 times more than *p*-quinodimethane ($\mathbf{P_3}$). The elemental analysis results are in accordance with that of ^{1}H NMR analysis (see experimental part).

The molecular weights of MEH-PPV and MEH-PPV-*co*-PS copolymers were measured with GPC in $CHCl_3$ using mono-dispersed polystyrene as the relative standards, and the results are listed in table. All the GPC curves exhibit a single peak profile, indicating that the obtained copolymers are not the simple blend of MEH-PPV and PS. It can be seen from table that the number-average molecular weights of the MEH-PPV and MEH-PPV-*co*-PS copolymers have the same order of magnitude, which are among twenty thousand and forty thousand.

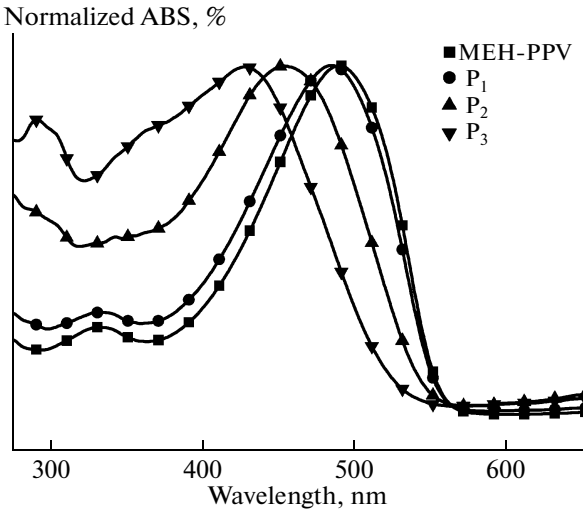


Fig. 3. UV-vis absorption spectra of MEH-PPV and MEH-PPV-*co*-PS polymers.

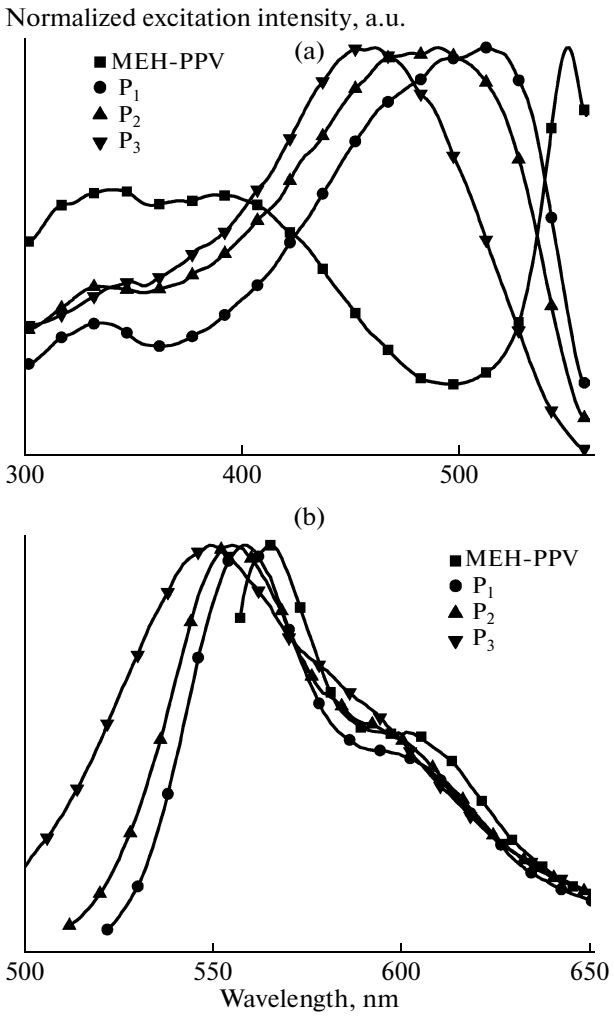


Fig. 4. (a) Photoluminescence excitation spectra of MEH-PPV and MEH-PPV-*co*-PS polymers. (b) Photoluminescence emission spectra of MEH-PPV and MEH-PPV-*co*-PS polymers.

UV-vis spectroscopy is a useful technique to characterize the conjugated system. Figure 3 shows the absorption spectra of MEH-PPV and MEH-PPV-*co*-PS copolymers in $CHCl_3$ with a concentration of 0.01 mg ml^{-1}. The maximum absorption peaks for the four samples were observed at 489, 483, 450 and 428 nm, respectively. In addition, there is a shoulder peak at around 300 nm for the copolymers $\mathbf{P}_2$ and $\mathbf{P}_3$, and this satellite peak can be assigned to B band absorption of the aryl ring. From the spectra, it can be seen that the maximum absorption peak had a clear blue-shift. Generally speaking, the peak value of the UV-vis spectrum correlates to the length of conjugated blocks in the polymer chain. It indicated that with increasing the amount of styrene added into the reaction, the content of styrene units in the copolymer gradually became higher, and the length of the conjugated chain gradually became shorter. The ^1H NMR analysis also supported this result as discussed above.

Figures 4a and 4b show the PL excitation and emission spectra of pure MEH-PPV and MEH-PPV-*co*-PS copolymers in $CHCl_3$ with a concentration of 0.01 mg ml^{-1}, respectively. The maximum emission of MEH-PPV and its copolymers appears at 565, 558, 554 and 548 nm, respectively. There are obvious blue-shifts for both the excitation and emission spectra with increasing styrene content. This may be attributed to the presence of the different length of the conjugated chain. We know that a peak with shorter maximum emission wavelength corresponds to a shorter conjugated length and a higher HOMO-LUMO energy gap [25]. Therefore, it can be inferred that a copolymer with a higher content of styrene units should have a shorter conjugated length in the polymer chain. In other words, the PL property of the copolymer can be tuned by controlling the amount of styrene added into the copolymerization reaction. It still needs more efforts to incorporate higher content of interruptions (defects) into the conjugated chains in order to achieve the larger light-emitting blue shift.

CONCLUSIONS

Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene-*co*-styrene) copolymers were synthesized via *p*-quinodimethane intermediate route. The molar content of styrene units in the copolymer chain can be adjusted by controlling the amount of styrene added into the copolymerization reaction. Both the UV-vis spectra and PL spectra of the copolymers revealed the obvious blue-shifts, because the incorporation of non-conjugated styrene units in the polymer chain interrupted the conjugated structure of the polymer and shortened its effective conjugated length. The obtained copolymers could be potentially used in LEDs because of their excellent solubility in non-polar solvent and controllable optical properties. We also expect that the detailed structure of copolymers can be further determined, and the electroluminescent properties based on these novel copolymers can be further studied in the future.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21074019 and 20704004), Natural Science Foundation of Jilin Province (20101539), Jilin Province Science and Technology Development Project (20090155), and Training Fund of NENU'S Scientific Innovation Project (NENU-STC07003).

REFERENCES

1. H. Shirakawa, Angew. Chem. Int. Edit. **40**, 2574 (2001).

2. A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Edit. **40**, 2581 (2001).
3. A. J. Heeger, Angew. Chem. Int. Edit. **40**, 2591 (2001).
4. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, Angew. Chem. Int. Edit. **37**, 402 (1998).
5. L. Akcelrud, Prog. Polym. Sci. **28**, 875 (2003).
6. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, Nature **347**, 539 (1990).
7. S. Moratti, *Handbook of Conductive Polymers*, Ed. by Marcel Dekker (Acad. Press, New York, 1998).
8. T. Schwalm and M. Rehahn, Macromol. Rapid. Comm. **29**, 207 (2008).
9. R. Dawson, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, and A. I. Cooper, Macromolecules **41**, 1591 (2008).
10. Y. Jin, S. Song, S. H. Park, J. A. Park, J. Kim, H. Y. Woo, K. Lee, and H. Suh, Polymer **49**, 4559 (2008).
11. G. Y. Jung, A. Yates, I. D. W. Samuel, and M. C. Petty, Mater. Sci. Eng. C-Bio. S. **14**, 1 (2001).
12. H. Benten, M. Ogawa, H. Ohkita, and S. Ito, Adv. Funct. Mater. **18**, 1563 (2008).
13. D. Zhao, J. Du, Y. Chen, X. Ji, Z. He, and W. Chan, Macromolecules **41**, 5373 (2008).
14. H. Lin, S. R. Tabaei, D. Thomsson, M. Oleg, P. O. Larsson, and I. G. Scheblykin, J. Am. Chem. Soc. **130**, 7042 (2008).
15. D. J. Lipomi, R. C. Chiechi, W. F. Reus, and G. M. Whitesides, Adv. Funct. Mater. **18**, 3469 (2008).
16. J. Fang, P. Matyba, N. D. Robinson, and L. Edman, J. Am. Chem. Soc. **130**, 4562 (2008).
17. T. Wagberg, P. R. Hania, N. D. Robinson, J. H. Shin, P. Matyba, and L. Edman, Adv. Mater. **20**, 1744 (2008).
18. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, and R. H. Friend, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **247**, 647 (1992).
19. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and R. W. Gymer, Nature **356**, 47 (1992).
20. P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, and R. W. Jackson, J. Am. Chem. Soc. **115**, 10117 (1993).
21. E. Z. Faraggi, H. Chayet, G. Cohen, R. Neumann, Y. Avny, and D. Davidov, Adv. Mater. **7**, 742 (1995).
22. E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braun, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, M. M. F. van Knippenberg, and M. Bouwmans, Synthetic. Met. **71**, 2179 (1995).
23. J. Tang, R. Zhang, G. Li, and J. Shen, Chem. Mater. **15**, 2950 (2003).
24. J. Tang, G. Li, R. Zhang, and J. Shen, J. Mater. Chem. **13**, 232 (2003).
25. R. Zhang, J. Tang, G. Zhang, and J. Shen, Macromol. Rapid Comm. **22**, 383 (2001).
26. M. Zhang, J. Tang, G. Li, R. Zhang, and J. Shen, Chem. J. Chinese. U. **23**, 1409 (2002).
27. C. J. Neef and J. P. Ferraris, Macromolecules **33**, 2311 (2000).
28. T. Ahn and H. K. Shim, Macromol. Chem. Phys. **202**, 3180 (2001).
29. X. Wu, G. Shi, F. Chen, S. Han, and J. Peng, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. **42**, 3049 (2004).
30. H. L. Chou, K. F. Lin, Y. L. Fan, and D. C. Wang, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **43**, 1705 (2005).
31. Y. L. Fan and K. F. Lin, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. **43**, 2520 (2005).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 716–725

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:547.458.82

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИ-N-ВИНИЛФОРМАМИДОМ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ В ВОДЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

© 2011 г. А. М. Бочек*, Sh. Nishiyama, Н. М. Забивалова*, И. И. Гаврилова*, Н. А. Нестерова*, Е. Ф. Панарин*, Г. М. Полторацкий**, И. В. Гофман*, В. Е. Юдин*, В. Е. Смирнова*, И. В. Абалов*, В. К. Лаврентьев*, Е. Н. Власова*, Б. З. Волчек***

** Учреждение Российской академии наук*
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*** Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров*
198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

Поступила в редакцию 21.07.2010 г.
Принята в печать 30.12.2010 г.

Изучены деформационно-прочностные характеристики композиционных пленок метилцеллюлозы с поливинилформамидом, полученных из растворов смесей полимеров в воде и диметилсульфоксиде. С помощью термомеханического метода и динамического механического анализа определена температура релаксационных переходов в смешанных пленках и установлена область составов, в которых полимеры совместимы. Выявлено влияние природы растворителя на механизм кристаллизации метилцеллюлозы, прочностные характеристики композиционных пленок и совместимость полимеров.

Возможность получения целлюлозных материалов с новыми функциональными свойствами и улучшенными механическими характеристиками на основе совмещения эфиров целлюлозы с синтетическими полимерами представляет научный и практический интерес. Структурная модификация полимеров различного химического строения путем их совмещения в общем растворителе используется для получения композитов с регулируемыми свойствами. В зависимости от химического состава, жесткости макромолекул, степени полимеризации и вида растворителя полимеры могут образовывать в растворе структуры различной организации и стабильности. Из производных целлюлозы наиболее широкое применение нашли ее водорастворимые эфиры: метилцеллюлоза (**МЦ**), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлоза и т.д. [1–6].

МЦ в зависимости от степени замещения, распределения заместителей в ангидроглюкозных звеньях и вдоль макроцепей может быть растворима в воде и в органических растворителях [7–10], что позволяет получать на ее основе композиционные пленки и волокна из растворов смесей полимеров в водных и органических средах. В апротонных растворителях, таких как ДМАА и ДМСО, МЦ растворяется при нагревании, и при охлаждении раствора образуется физический термообратимый гель со свойствами, отличающимися от свойств гелей в водных растворах [11, 12]. В воде МЦ растворяется при охлаждении, и при нагревании раствора образуется термообратимый гель. Механизм гелеобразования МЦ в воде и ДМАА различен, что отражается на деформационно-прочностных характеристиках полученных из растворов пленок и их структурной организации [13].

В настоящее время в медицине, биотехнологии и других областях науки и техники широко применяются водорастворимые синтетические полимеры, например поли-N-виниламиды [14]. Среди них хорошо изучены поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактам. Не меньший интерес представляет поли-N-винилформамид (**ПВФА**), который используют в качестве исходного материала при синтезе катионных флокулянтов, функциональных сополимеров и при разработке новых моющих средств [15–17]. Основной недостаток перечисленных синтетических полимеров – то, что пленки на их основе хрупкие. В этой связи представляет научный и практический интерес получение композиционных материалов, в которых несущей матрицей являются водорастворимые эфиры целлюлозы. МЦ и ПВФА хорошо растворяются в воде и ДМСО, что позволяет приготовить растворы смесей этих полимеров в общем растворителе [18].

E-mail: bochek@hq.macro.ru (Бочек Александр Михайлович).

Цель настоящей работы – получение композиционных пленочных материалов с регулируемыми физико-механическими свойствами на основе гетероциклического (МЦ) и карбоцепного (ПВФА) полимеров и исследование влияния природы растворителя на термодинамическую совместимость полимеров в твердом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленный образец МЦ со степенью замещения 1.62 и $M = 1.5 \times 10^5$, а также синтезированный в лабораторных условиях ПВФА с $M = 2.38 \times 10^5$.

Предварительно готовили 3%-ные водные растворы МЦ и ПВФА и 2%-ные растворы полимеров в ДМСО. Подробности приготовления растворов полимеров и их смесей описаны в работе [19].

Пленки из водных растворов смесей МЦ с ПВФА формовали путем полива раствора через лабораторную фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины при 20°C с последующей сушкой при 30°C. Испарение растворителя происходило в течение 4 суток.

Пленки из растворов смесей МЦ с ПВФА в ДМСО получали путем нанесения нагретого раствора (70°C) на предварительно подогретые до 70°C пластины с последующим испарением ДМСО при этой температуре. Формирование пленок завершалось в течение 6 суток. Во всех экспериментах пластины находились на термостатируемой плите.

Механические характеристики композиционных пленок изучали при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (фирма "UTStestsysteme", Германия). Скорость растяжения составляла 20 мм/мин (100% начальной длины образца в минуту). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по результатам испытаний определяли величины модуля упругости E, предела пластичности $\sigma_п$, прочности $\sigma_р$ и предельной деформации до разрушения $\varepsilon_р$.

Температуру релаксационных переходов находили методом ТМА на установке УМИВ-3 в режиме нагревания образца со скоростью 5 град/мин при постоянной растягивающей нагрузке 0.5 МПа. Для большей надежности температуру стеклования T_g определяли также с помощью другого независимого физического метода – динамического механического анализа (**ДМА**). Испытания проводили на установке DMA 242C фирмы "Netzsch" в температурном диапазоне 2–220°C при частоте 1 Гц, амплитуде колебаний 30 мкм, при скорости нагревания 5 град/мин.

Структурную организацию композитов изучали методами рентгеноструктурного анализа и фурье-ИК-спектроскопии. Фурье-ИК-спектры пленок записывали на ИК-фурье-спектрометре FS-88 фирмы "Bruker". С помощью специальной приставки регистрировали ИК-спектры однократно нарушенного полного внутреннего отражения поверхности пленок с двух сторон (со стороны подложки и с верхней поверхности пленок) в разных местах. Каждый ИК-спектр снимали с поверхности площадью 1 мм^2, что позволяет проследить равномерность распределения полимеров на поверхности пленок.

Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке "Дрон-2.0". Использовали CuK_α-излучение, монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены деформационные кривые полученных пленочных материалов, а в табл. 1 – их механические характеристики. Приведенные результаты демонстрируют существенную зависимость механических характеристик пленок от содержания в них ПВФА. Зависимости величин, характеризующих жесткость материала, E и $\sigma_п$ от состава композиции носят экстремальный характер для пленок, отлитых из растворов как в воде, так и в ДМСО. Обе величины падают по мере роста концентрации ПВФА в композиции до 50% (изменение $\sigma_п$ удается проследить до содержания ПВФА 50%, затем разрушение образцов наступает до достижения предела пластичности). При дальнейшем увеличении концентрации ПВФА происходит обратный процесс – повышение жесткости материала, причем величина E для пленки ПВФА существенно превышает E для чистой МЦ. Такой характер зависимостей свойств от состава явно указывает на плохую совместимость компонентов композиции, что вызывает ослабление системы межмолекулярных связей в пленках по мере введения ПВФА в матрицу МЦ. В противном случае наблюдался бы монотонный рост показателей жесткости композиционных пленок по мере увеличения концентрации ПВФА – от величин, характеризующих пленку МЦ, к величинам, отвечающим пленке из ПВФА. На плохую совместимость полимеров указывает также помутнение композиционных пленок по мере повышения содержания ПВФА до 50%. При ограниченной совместимости компонентов смеси взаимодействия между макромолекулами МЦ и ПВФА в композиционных пленках ослабляются. Введение каждого из этих компонентов в матрицу другого приводит к изменению системы водородных связей, характерной для пленок МЦ и

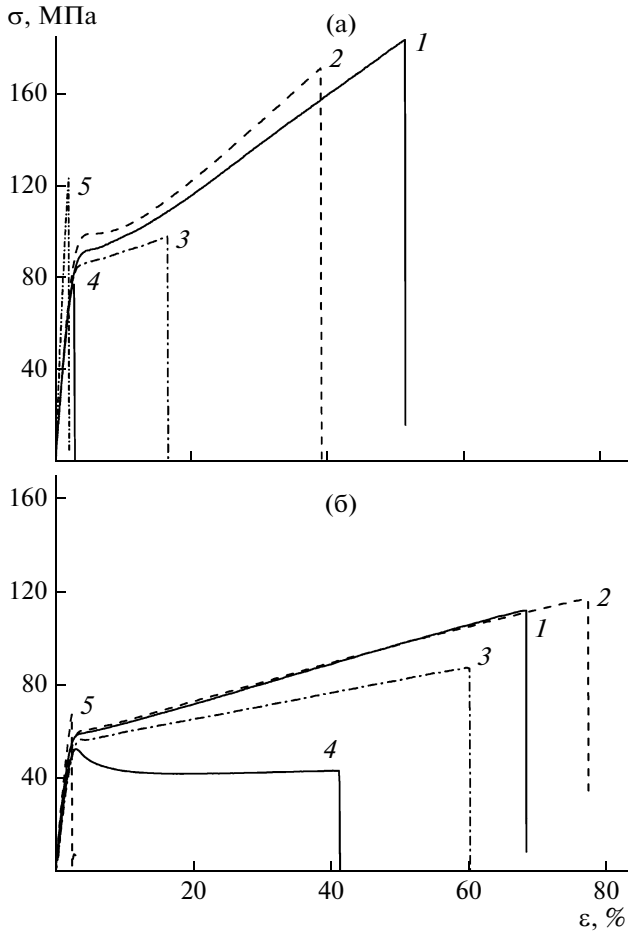


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленок МЦ (*1*), смесей МЦ–ПВФА (*2–4*) и ПВФА (*5*), полученных из 3%-ных водных растворов (а) и 2%-ных растворов в ДМСО (б). Содержание ПВФА 1 (*2*), 20 (*3*) и 50 мас. % (*4*).

ПВФА, что будет показано ниже при анализе фурье-ИК-спектров пленок.

Как уже отмечалось выше, пленки ПВФА являются хрупкими ($\varepsilon_р < 2\%$). Соответственно величина $\varepsilon_р$ для композиционных пленок монотонно падает по мере роста в них концентрации ПВФА (рис. 1, табл. 1), так что уже при содержании последнего 50% пленки демонстрируют хрупкий характер разрушения вне зависимости от типа растворителя, применяемого при их изготовлении.

При сравнении свойств пленок, отлитых из растворов в воде и ДМСО, установлено, что природа использованного растворителя существенно влияет на комплекс механических характеристик этих материалов. Для всех изученных материалов (от чистой МЦ до ПВФА) в случае воды реализуется повышенная жесткость пленок – высокие значения E и $\sigma_п$ (во всем диапазоне концентраций ПВФА, в котором удается зарегистрировать переход через предел пластичности). Особенно сильно влияние природы растворителя проявляется для композиций с высоким содержанием ПВФА и для пленок из ПВФА (для пленок ПВФА, полученных из разных растворителей, величины E различаются в 2 раза). За счет разницы в характеристиках жесткости пленки, отлитые из водных растворов, более прочные, чем пленки того же состава, отлитые из растворов в ДМСО, несмотря на повышенные значения $\varepsilon_р$ у последних.

Бóльшие величины $\varepsilon_р$ у пленок МЦ и МЦ–ПВФА с содержанием ПВФА до 50 мас. %, полученных из растворов в ДМСО, вероятно, обусловлены присутствием остаточных количеств растворителя в пленках, т.е. пластификационными эффектами.

Отметим, что в пленках, приготовленных из растворов в ДМСО, изменение соотношения концентраций компонентов приводит не только к количественному изменению характеристик материала, но даже к качественным изменениям характера деформационного процесса (рис. 1б). Для пленок МЦ и композиций с небольшой концентрацией ПВФА (до 20%) наблюдается преимущественно однородный характер деформирования, а переход через предел пластичности реализуется как перегиб или очень слабо выраженный максимум на деформационной кривой. При увеличении концентрации ПВФА до 50% деформационная кривая пленки приобретает вид, типичный для случая пластической деформации материала. На кривой присутствует четко выраженный “зуб пластичности”, а дальнейшая деформация осуществляется за счет образования шейки и ее распространения через образец. В шейке происходит разрушение образца. К сожалению, проследить указанную тенденцию на пленках с еще более высокой концентрацией ПВФА не удалось, поскольку из-за резкого снижения величины $\varepsilon_р$ они разрушались до достижения предела пластичности. В пленках, приготовленных из водных растворов, описанная тенденция к изменению характера деформирования при росте концентрации ПВФА не наблюдается (рис. 1а).

Для выяснения характера поведения исследуемых материалов при повышенных температурах и оценки степени совместимости МЦ с ПВФА методами ТМА и ДМА была определена температура релаксационных переходов в пленках (табл. 2). При анализе данных ДМА температуру переходов находили двумя способами – по изменению модуля потерь E'' и изменению тангенса угла механических потерь tgδ. В качестве примера на рис. 2 и 3 представлены термомеханические кривые и температурные зависимости модуля упругости E', модуля потерь E'' и tgδ. Результаты, полученные с использованием двух методов, хорошо до-

Таблица 1. Механические характеристики пленочных материалов, полученных из растворов смесей МЦ–ПВФА в воде и ДМСО

Содержание ПВФА, мас. %	E, ГПа	$\sigma_п$, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	Помутнение пленки
Пленки из водных растворов					
0	4.11 ± 0.10	95 ± 3	177 ± 6	47 ± 3	–
1	4.17 ± 0.07	100 ± 2	168 ± 4	36 ± 2	–
20	3.94 ± 0.10	89 ± 1	99 ± 2	15 ± 1	Легкое
50	3.69 ± 0.08	77 ± 1	77 ± 1	2.8 ± 0.1	Сильное
90	4.65 ± 0.21	–	69 ± 2	1.7 ± 0.1	Легкое
100	6.77 ± 0.15	–	115 ± 5	1.9 ± 0.2	–
Пленки из растворов в ДМСО					
0	3.11 ± 0.09	64 ± 5	117 ± 8	65 ± 6	–
1	3.13 ± 0.11	64 ± 1	117 ± 2	70 ± 3	–
20	2.66 ± 0.05	52 ± 3	80 ± 3	56 ± 5	–
50	2.29 ± 0.11	49 ± 3	41 ± 3	40 ± 5	Легкое
70	2.24 ± 0.23	–	36 ± 4	1.9 ± 0.1	Сильное
90	3.05 ± 0.06	–	43 ± 3	1.5 ± 0.3	Легкое
100	3.37 ± 0.11	–	60 ± 5	1.9 ± 0.3	–

полняют друг друга и позволяют проследить области составов, в которых полимеры совместимы.

Температура стеклования ПВФА, определенная обоими методами, равная 130–140°C, существенно (на 50–60°C) ниже, чем температура стеклования МЦ, которая составляет 195–205°C. Данное значение хорошо совпадает с результатами, полученными ранее [5, 20]. Температура плавления МЦ находится в области 270–305°C [21], а интенсивное термическое разложение полимера протекает при температурах выше 300°C [22]. Поэтому при установлении области составов, в которых МЦ и ПВФА совместимы, по изменению величины T_g температурные переходы в МЦ и смешанных пленках при 280°C и выше не будем учитывать, так как они характеризуют процесс плавления полимера.

Результаты обоих методов свидетельствуют о весьма низкой степени совместимости компонентов смесей практически во всем исследованном диапазоне их составов.

В композиционных пленках, сформованных из водных растворов, уже при введении малых (10–20%) концентраций ПВФА в МЦ совместимость компонентов композиции ухудшается: на температурных зависимостях свойств появляются два перехода в диапазонах температур стеклования компонентов смеси (табл. 2). Такая ситуация сохраняется при дальнейшем повышении концентрации ПВФА в композиции вплоть до 90%.

По мере роста концентрации ПВФА в смесях оба значения T_g постепенно смещаются в сторону низких температур (данная тенденция особенно ясно видна при анализе результатов ТМА, табл. 2). Однако это смещение не носит интенсивного характера. Высокотемпературный переход смещается всего на 10–15°C при повышении концентрации ПВФА в смесях от 0 до 50%, а низкотемпературный переход – при росте концентрации ПВФА с 10 до 100%. Можно полагать, что в широкой области концентраций компонентов наряду с образованием молекулярных смесей полимеров (что приводит к небольшому изменению

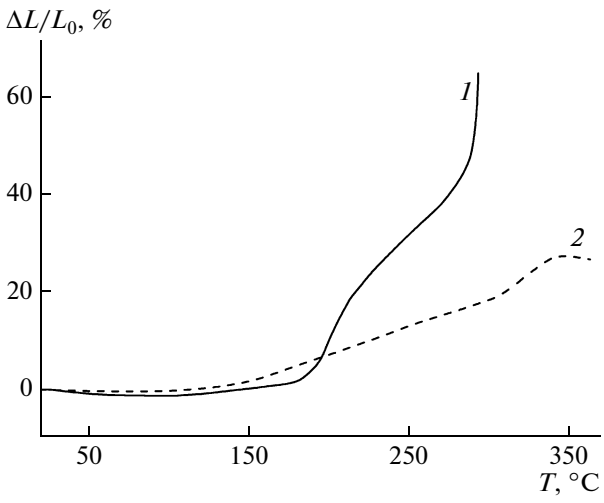


Рис. 2. Термомеханические кривые пленок смесей МЦ–ПВФА состава 50 : 50, полученных из растворов в воде (*1*) и в ДМСО (*2*).

Таблица 2. Температуры переходов в композитных пленках, определенные методами ТМА и ДМА

Содержание ПВФА, мас. %	Температура переходов в пленках, °C		
	ТМА	по E''	по tgδ
Пленки из водных растворов			
0	195, 280	201	220
1	190, 270	199	215
10	191, 280	145, 180	152, 210
20	136, 186, 286	149, 201	154, 207
50	134, 179, 290	144, 200	150, 205
90	133	–	–
99	131	135, 158	145, 163
100	130	135	164
Пленки из растворов в ДМСО			
0	207, 288	181	212
1	218, 295	167	205
20	202, 300	143	153, 189, 203
50	134, 305	137	150, 202
70	156	139	153
90	140	135	–
99	–	133	–
100	–	138	–

* Образцы "текут" выше 170°C и ** 160°C.

обеих температур стеклования) происходит и выделение части каждого из компонентов в виде отдельной фазы.

Для пленок, сформованных из растворов смесей полимеров в ДМСО, наблюдается довольно сложная картина, причем температурные зависимости деформации пленок (метод ТМА), E'' и tg δ (метод ДМА) дают несколько разные результаты.

Метод ТМА регистрирует лишь один (высокотемпературный) процесс стеклования в диапазоне концентраций МЦ в пленках от 80 до 100%. Одновременно для пленок, содержащих до 50% МЦ, характерен высокотемпературный (выше 280°C) переход, отвечающий плавлению кристаллической фазы МЦ. Отсутствие на кривых каких-либо выраженных переходов в области стеклования ПВФА указывает на частичную совместимость полимеров при содержании ПВФА от 0 до 20%: в пленке находятся фаза чистой МЦ (ее наличие подтверждает регистрируемый на кривых ТМА процесс плавления кристаллитов МЦ) и фаза молекулярной смеси МЦ–ПВФА.

При дальнейшем повышении содержания ПВФА наблюдается лишь низкотемпературный процесс стеклования.

Необходимо отметить, что в пленках с содержанием ПВФА более 50% при температуре выше 170°C происходит интенсивный рост податливости (образцы "текут"), что может объясняться присутствием в пленках остаточного ДМСО, который оказывает пластифицирующее действие. Поэтому определить наличие или отсутствие второго, высокотемпературного, процесса стеклования в пленках не удалось и говорить о совместимости полимеров или ее отсутствии в пленках указанного состава не представляется возможным.

При испытаниях методом ДМА на кривых $E''(T)$ наблюдается один переход во всей области изменения составов смеси, причем температура этого перехода монотонно снижается при росте концентрации ПВФА до 70%. На зависимостях tgδ(T), как и на кривых ТМА, для пленок смесей с концентрацией ПВФА до 20 мас. % регистрируется один переход (в области стеклования МЦ). В смесях, содержащих 20–50% ПВФА, присутствуют два перехода при температурах, отвечающих стеклованию компонентов смеси, а в пленке, содержащей 20% ПВФА, – дополнительный переход при промежуточной температуре (табл. 2), свидетельствующий о присутствии в этой пленке фазы молекулярной смеси МЦ–ПВФА.

Данные о наличии на кривых tgδ(T) переходов в области стеклования МЦ для пленок смесей с высоким (выше 50%) содержанием ПВФА не удается получить вследствие резкого снижения жесткости пленок по рассмотренным выше причинам.

Таким образом, на основании данных ТМА и ДМА можно сделать вывод о частичной совместимости МЦ с ПВФА. Область составов, в которых полимеры совместимы, зависит от природы растворителя. В пленках, сформованных из водных растворов смесей, полимеры совместимы (хотя бы частично) при содержании ПВФА до 10 мас. %. В композитах, полученных из растворов в ДМСО, полимеры совместимы в области составов с содержанием ПВФА до 20 мас. %.

На лучшую совместимость МЦ с ПВФА в пленках, сформованных из растворов в ДМСО, указывает сама форма зависимостей E'' и tgδ от температуры. В полученной из водного раствора композиционной пленке, содержащей 80% МЦ, на обеих зависимостях четко фиксируются два температурных перехода, относящихся к МЦ и ПВФА (рис. 3а). В пленке, сформованной из раствора в ДМСО, хорошо видны общий максимум при 189°C и два перегиба при 153 и 203°C. При большей скорости нагревания образца эти переходы можно и не зарегистрировать.

Отметим, что величины T_g для чистой МЦ и смесей МЦ–ПВФА, сформованных из растворов в ДМСО, оказались выше, чем для пленок того же состава, но полученных из водных растворов. Наблюдаемый эффект обусловлен различиями в ме-

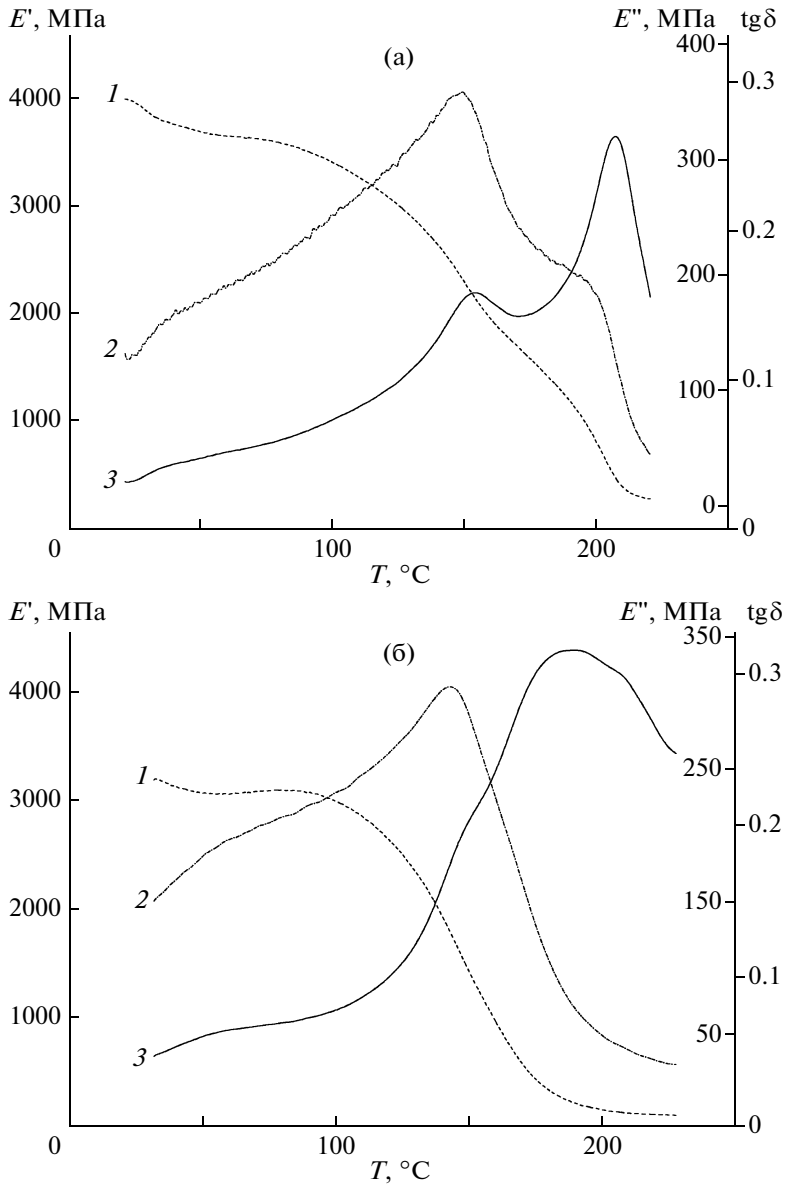


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости E' (*1*), модуля потерь E'' (*2*) и тангенса угла механических потерь tgδ (*3*) для пленок МЦ–ПВФА (80 : 20), полученных из растворов в воде (а) и в ДМСО (б).

ханизмах кристаллизации МЦ в процессе образования пленок из растворов, которые установлены с помощью РСА.

Наконец, нужно отметить, что некоторая противоречивость результатов исследования методами ТМА и ДМА, как и различия результатов анализа пленок, полученных из разных растворителей, могут отражать гетерогенность структуры исследуемых пленок и неоднородное распределение в них компонентов смесей, что будет показано ниже при анализе данных ИК-спектроскопии.

На рис. 4 и 5 представлены рентгеновские дифрактограммы изученных пленок. Рефлексы при $2\theta = 8.0°$ и 21.8° на дифрактограмме МЦ относятся к плоскостям [110] и [020] (рис. 4, кривая *1*) и указывают на то, что гелеобразование в водных растворах МЦ сопровождается выделением в новую фазу и локальной кристаллизацией (упорядочением) участков макроцепей МЦ, содержащих преимущественно тризамещенные звенья. Это согласуется с данными других авторов [10, 23]. Для ПВФА наблюдаются характерные рефлексы при $2\theta = 15.0°–17.0°$ и 25.0° (рис. 4, кривая *8*), относящиеся к плоскостям [110] и [020]. Видно, что в зависимости от состава на рентгенодифрактограммах смешанных пленок происходит наложение рефлексов одного полимера на рефлексы другого. Повышение концентрации ПВФА больше 50 мас. % приводит к появлению рефлексов

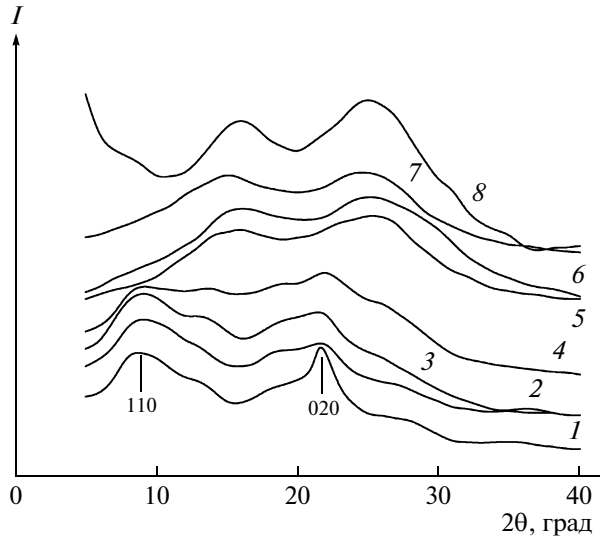


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (*1*), смесей МЦ–ПВФА (*2–6*) и ПВФА (*7*), полученных из водных растворов; *8* – дифрактограмма порошка ПВФА. Содержание ПВФА 1 (*2*), 20 (*3*), 50 (*4*), 70 (*5*) и 90 мас. % (*6*).

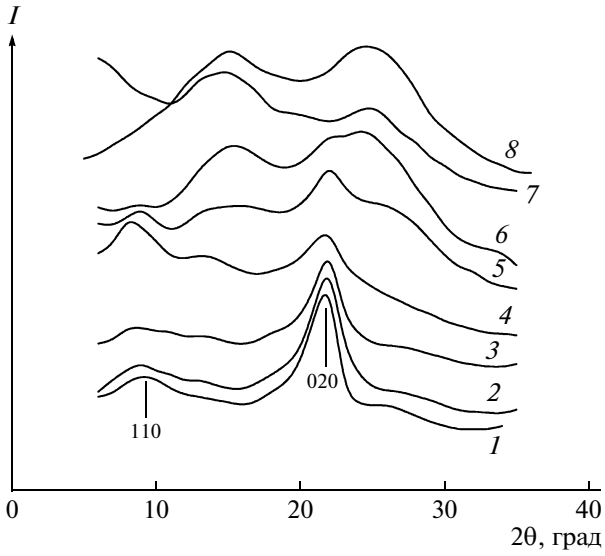


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (*1*), смесей МЦ–ПВФА (*2–7*) и ПВФА (*8*), полученных из растворов в ДМСО. Содержание ПВФА 1 (*2*), 20 (*3*), 50 (*4*), 70 (*5*), 90 (*6*) и 99 мас. % (*7*).

при $2\theta = 15.0°$ и 25.0° и к исчезновению характерных для МЦ рефлексов при $2\theta = 8.0°$ и 21.8°.

Иная картина наблюдается в пленках, сформованных из растворов в ДМСО (рис. 5). Для МЦ характерны рефлексы при $2\theta = 9.0°–9.5°$ и 21.8°–22.0°. Положение рефлекса, соответствующего плоскости [110], при $2\theta = 9.0°–9.5°$ указывает на то, что кристаллизация МЦ в ДМСО сопровождается выделением в новую фазу фрагментов макромолекул, содержащих преимущественно частично замещенные звенья. Этот вывод подтверждают данные работ [13, 23], в которых показано, что рефлекс при $2\theta = 9.0°–9.5°$ отвечает МЦ со степенью замещения ~1.0. По-видимому, различием в механизме кристаллизации макромолекул МЦ в воде и ДМСО, а также в составе кристаллитных зон полимера и можно объяснить отличия в величинах T_g пленок МЦ, сформованных из разных растворителей.

Следует отметить общую закономерность для пленок, образованных из разных растворителей. Введение добавок ПВФА в матрицу МЦ приводит к уменьшению интенсивности рефлексов плоскостей [110] и [020], свидетельствующему об аморфизации эфира целлюлозы, т.е. добавка одного полимера замедляет скорость кристаллизации другого, преобладающего по массе в композитной пленке. Аналогичная закономерность наблюдается при введении МЦ в матрицу ПВФА. Из данных РСА также следует, что новых смешанных кристаллических структур в композиционных пленках нет. Можно полагать, что в области составов, в которых МЦ и ПВФА совместимы или частично совместимы, формируются только смешанные аморфные структурные образования.

На рис. 6 представлены фурье-ИК-спектры пленок, сформованных из растворов полимеров в воде и ДМСО. Для МЦ характерными являются полосы поглощения свободных и связанных групп ОН в области 3220–3400 $см^{-1}$, валентных колебаний С–Н, входящих в группы CH_3, при 2817 и 2898 $см^{-1}$ и специфичная полоса поглощения при 942 $см^{-1}$, по которой отличают МЦ от этилцеллюлозы [24]. В ИК-спектрах ПВФА наблюдаются характерные полосы поглощения групп СО при 1640 (Амид I), деформационных колебаний групп NH при 1530 (Амид II) и при 1250 $см^{-1}$ (Амид III) [25]. Также имеется полоса поглощения в области 3250 $см^{-1}$, относящаяся к группам NH вторичного амида, которые связаны водородными связями.

По мере увеличения доли ПВФА в смесях появляются характерные для него полосы поглощения с одновременным уменьшением интенсивности полос поглощения, соответствующих МЦ. С целью выяснения механизма взаимодействия между макромолекулами МЦ и ПВФА на границе раздела фаз или в области частичной совместимости полимеров был получен разностный ИК-спектр смеси МЦ–ПВФА (состава 80 : 20) путем вычитания из ИК-спектра смеси МЦ–ПВФА спектра чистой МЦ (рис. 6, спектр *б*). Видно, что независимо от природы растворителя наблюдается одновременный сдвиг в область более высоких частот полос поглощения Амид I и Амид II.

Сдвиг полосы поглощения (Амид I) с 1640 до 1650 $см^{-1}$ указывает на усиление взаимодействий групп CO. Кроме того, сдвиг полосы поглощения Амид II с 1530 до 1540 $см^{-1}$ приводит к противоположному заключению, т.е. к уменьшению взаимодействий через группы NH. Для объяснения наблюдаемого, на первый взгляд, противоречия необходимо учитывать возможное изменение конформаций макромолекул полиамида. Такое поведение полос Амид I и Амид II следует связывать с изменением конформации ПВФА в матрице МЦ. Подобное поведение имеет место в найлонах при переходе из α-конформации в γ-конформацию [26]. В этом случае конформационные изменения связаны с поворотом амидной группы по отношению к оси спирали. Отметим, что обе конформации в соответствии со спектральными характеристиками (полосами поглощения Амид I и Амид II в ИК-спектре чистого ПВФА) присутствуют в гомополимере. При введении ПВФА в матрицу МЦ происходит перераспределение их относительного содержания в макромолекулах. Такой структурный переход полиамида может быть обусловлен взаимодействием макромолекул МЦ и ПВФА на границе раздела фаз и в области составов, в которых полимеры частично совместимы.

С помощью приставки, позволяющей регистрировать ИК-спектры однократного нарушенного полного внутреннего отражения с малой поверхности, были сняты точечные ИК-спектры поверхности пленок в разных местах с двух сторон. По полученным спектрам сделана количественная оценка содержания ПВФА в разных местах пленок. Количество ПВФА оценивали по отношению интенсивности полос поглощения Амид I ПВФА и полосы при 942 $см^{-1}$, относящейся к МЦ. В табл. 3 представлены результаты количественного определения содержания ПВФА в пленках. В числителе указан разброс по концентрации ПВФА в верхней части пленок, а в знаменателе – в нижней (со стороны подложки).

Видно, что содержание ПВФА в композиционных пленках неоднородно и зависит от природы использовавшегося растворителя. Только в пленке, полученной из водного раствора смеси МЦ–ПВФА состава 80 : 20, распределение ПВФА в матрице МЦ является однородным. Для пленок из водных растворов смесей полимеров с более высоким содержанием ПВФА концентрация полиамида в верхних слоях пленок увеличивается, а со стороны подложки уменьшается. Кроме того, возрастает разброс по концентрации ПВФА в разных местах пленок. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о том, что в процессе сушки наблюдается фазовое разделение полимеров и расслаивание растворов МЦ и ПВФА, приводящее к неоднородному распределению фазы ПВФА на поверхности и в объеме пленок.

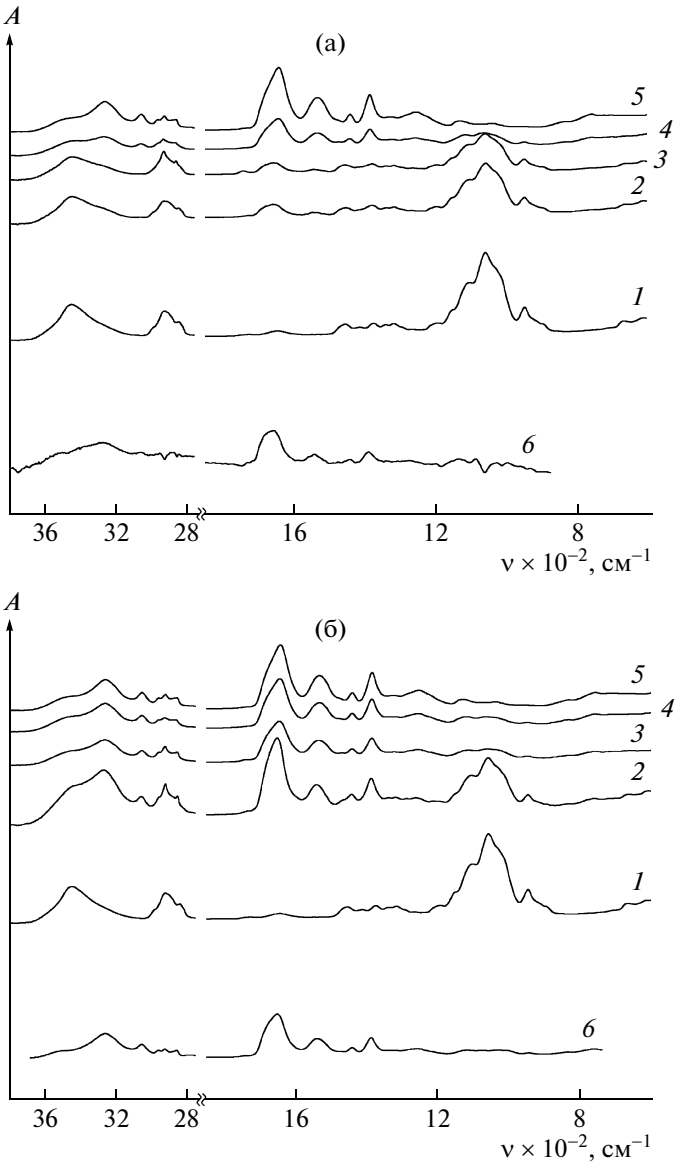


Рис. 6. Фурье-ИК-спектры пленок МЦ (*1*), смесей МЦ–ПВФА (*2–4*) и ПВФА (*5*), полученных из растворов в воде (а) и ДМСО (б); *6* – разность спектров смеси с содержанием ПВФА 20% и МЦ. Содержание ПВФА 20 (*2*), 50 (*3*) и 70 мас. % (*4*). *A* – абсорбция.

При формовании пленок МЦ–ПВФА из растворов смесей полимеров в ДМСО в еще большей степени происходит расслаивание растворов на две фазы. Следует отметить, что во всех пленках независимо от природы растворителя фаза ПВФА находится в верхней части, что обусловлено меньшей плотностью и меньшей вязкостью растворов ПВФА. В процессе формования пленок при испарении растворителя и повышении суммарной концентрации полимеров имеет место фазовое разделение, и микрокапли раствора ПВФА диффундируют к поверхности пленок.

Таблица 3. Содержание ПВФА в пленках, сформованных из растворов в воде и ДМСО

Содержание ПВФА, мас. %	Концентрация ПВФА в поверхностных слоях пленок*, мас. %	
	вода	ДМСО
20	20–25 / 20–25	28–65 / 10–60
50	30–65 / 35–40	70–80 / 35–40
70	35–88 / 25–30	86–90 / 65–75

* В числителе концентрация ПВФА в верхней части пленок, в знаменателе – в нижней (со стороны подложки).

Таким образом, изучены деформационно-прочностные характеристики композиционных пленок МЦ–ПВФА, полученных из растворов смесей полимеров в воде и ДМСО, а также температурные переходы, наблюдаемые в пленках, и структурная организация пленок. Получены композиционные пленки на основе МЦ с добавками ПВФА с удовлетворительными физико-механическими свойствами. Введение в матрицу МЦ до 20 мас. % ПВФА не приводит к существенному ухудшению свойств композитов. Композиционные пленки, сформованные из водных растворов, обладают более высокой прочностью, но меньшей деформацией при разрыве по сравнению с пленками, полученными из растворов смесей полимеров в ДМСО.

Установлено влияние природы растворителя на механизм кристаллизации МЦ и совместимость полимеров в твердом состоянии. В отличие от кристаллизации МЦ в водных растворах кристаллизация МЦ в ДМСО сопровождается выделением в новую фазу фрагментов макромолекул, содержащих преимущественно частично замещенные звенья. В пленках, сформованных из водных растворов смесей, полимеры совместимы в области малых добавок (до 10%) ПВФА к МЦ. В композитах, полученных из растворов в ДМСО, полимеры совместимы в области составов с содержанием ПВФА до 20 мас. %.

Введение добавок ПВФА в матрицу МЦ замедляет скорость кристаллизации эфира целлюлозы, преобладающего по массе в композитной пленке. Аналогичная закономерность наблюдается при введении МЦ в матрицу ПВФА. В области составов, в которых МЦ и ПВФА совместимы или частично совместимы, формируются смешанные аморфные структурные образования.

При введении ПВФА в матрицу МЦ изменяется структурная организация полиамида. Происходит конформационный переход, обусловленный взаимодействием макромолекул МЦ и ПВФА на границе раздела фаз и в области составов, в которых полимеры совместимы.

В процессе формования пленок при испарении растворителя и повышении суммарной концентрации полимеров наблюдается фазовое разделение и расслаивание растворов МЦ и ПВФА, приводящее к неоднородному распределению фазы ПВФА на поверхности и в объеме пленок. Независимо от природы растворителя фаза ПВФА преобладает в верхней части пленок, а фаза МЦ – в нижней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 12. С. 2031.
2. *Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 654.
3. *Куценко Л.И., Каретникова Е.Б., Бочек А.М., Калюжная Л.М.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1720.
4. *Куценко Л.И., Иванова Н.П., Каретникова Е.Б., Бобашева А.С., Бочек А.М., Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 2. С. 314.
5. *Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Каретникова Е.Б., Гофман И.В., Бочек А.М., Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 792.
6. *Гофман И.В., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Абалов И.В.* // Тр. IX сессии Научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук (1 июня 2004, Киев). Гомель, 2005. С. 73.
7. *Takahashi S.-I., Fujimoto T., Miyamoto T., Inagaki H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 4. P. 987.
8. *Kondo T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 4. P. 717 .
9. *Liu H.Q., Zhang L.N., Takaragi A., Miyamoto T.* // Cellulose. 1997. V. 4. P. 321.
10. *Бочек А.М., Забивалова Н.М., Лаврентьев В.К., Лебедева М.Ф., Суханова Т.Е., Петропавловский Г.А.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1322.
11. *Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Каллистов О.В.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 8. С. 1363.
12. *Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Громова Р.А., Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Лущик В.Б., Краковяк М.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1514.
13. *Бочек А.М.* Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 2002.
14. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
15. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel C., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1732.
16. *Кирш Ю.Э., Семина Н.В., Калниньш К.К., Шаталов Г.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1905.

17. *Tzeng J.-K., Hou S.-S.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 4. P. 1281.
18. *Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Gofman I.V., Bochek A.M., Poltoratsky G.M., Panarin E.F.* // Abstrs 6 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, 2008. P-102.
19. *Бочек А.М., Nishiyama Sh., Забивалова Н.М., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Полторацкий Г.М., Панарин Е.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1379.
20. *Васильева Г.Г., Волкова Л.А., Петропавловский Г.А., Симанович И.Е.* // Cell. Chem. Technol. 1977. V. 11. № 6. P. 639.
21. *Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Гофман И.В., Абалов И.В., Калюжная Л.М., Бочек А.М., Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 1. С. 105.
22. *Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 626.
23. *Петропавловский Г.А.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целллюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
24. *Байклз Н., Сегал Л.* Целлюлоза и ее производные М.: Мир, 1974. Т. 1.
25. *Белами Л.* Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
26. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 726–732

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:547.995

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИХ ХРИЗОТИЛ И ГАЛЛУАЗИТ

© 2011 г. И. П. Добровольская*, П. В. Попрядухин*, А. Ю. Хоменко, Е. Н. Дресвянина*, В. Е. Юдин*, В. Ю. Елоховский*, С. Н. Чвалун**, Н. Н. Сапрыкина*, Т. П. Масленникова***, Э. Н. Корыткова*****

** Учреждение Российской академии наук*
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*** Федеральное государственное унитарное предприятие*
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
105064 Москва, пер. Обуха, 3

**** Учреждение Российской академии наук*
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
199034 Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, 2

Поступила в редакцию 25.10.2010 г.
Принята в печать 23.12. 2010 г.

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показано, что волокна из хитозана, полученные по коагуляционному методу формования в спирто-щелочную смесь, обладают двухфазной структурой, содержащей кристаллиты С- и О-форм. Эти волокна, а также композитные волокна, содержащие в качестве наполнителей нанотрубки галлуазита и Mg-хризотила, характеризуются анизотропной структурой – ориентацией как кристаллитов хитозана, так и частиц Mg-хризотила относительно оси волокна. Сопоставление скорости сдвига, возникающей при прохождении раствора полимера через фильеру, и данных реологических исследований позволило сделать вывод о структурировании раствора хитозана в поле сдвиговых напряжений, ориентации макромолекул полимера и нанотрубок наполнителя. Увеличение степени вытяжки при формовании волокон не способствует ориентации кристаллитов полимера, а, напротив, повышает дефектность поверхности, приводит к образованию продольных трещин, что снижает прочность волокна. Введение 5 мас. % Mg-хризотила в хитозановую матрицу существенно повышает механические характеристики композитных волокон, что связано с армирующим действием ориентированных нанотрубок наполнителя.

Большой интерес к хитозану, производному природного полисахарида хитина, обусловлен его биосовместимостью, биодеградируемостью, бактерицидностью, высокими сорбционными характеристиками, а также экологичностью переработки [1–4]. Хитозан широко используется в фармакологии, косметологии, пищевой промышленности и ряде других областей [2, 3]. В последнее время хитозан применяется в клеточных технологиях для получения одно-, двух- и трехмерных матриц. Такие матрицы обладают хорошей адгезией к стволовым мезенхимным клеткам, на них эффективно происходят пролиферация и дифференцировка [5–9].

Одним из перспективных материалов на основе хитозана являются хирургические шовные нити. Такие нити должны обладать необходимой прочностью, эластичностью, сохранением этих свойств при контакте с водными средами. Известно [10–12], что материалы на основе хитозана, обладая высокой гидрофильностью, при взаимодействии с водой существенно снижают свои механические характеристики.

В работах [11, 12] описаны свойства и структура волокон из хитозана, полученных коагуляционным методом с использованием различных осадителей. Данных о структуре и свойствах волокон из хитозана крайне мало, информация о строении композитных волокон, содержащих гидросиликатные нанотрубки хризотила и галлуазита, отсутствует. Вместе с тем введение в полимерную матрицу наночастиц различной формы улучшает ее механические свойства вследствие армирующего эффекта наполнителя и возможного структурирования (кристаллизации) самого полимера [13]. Кроме того, отмечается улучшение барьерных свойств полимера при добавлении в него нанотрубок хризотила [14] или частиц монтмориллонита [15].

E-mail: dobrov@hq.macro.ru (Добровольская Ирина Петровна).

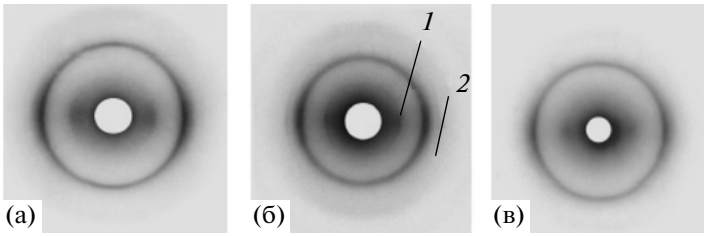


Рис. 1. Большеугловые рентгенограммы волокон хитозана (а) и композитных волокон, содержащих 5 мас. % хризотила (б) и галлуазита (в). *1*, *2* – рефлексы хризотила 002 и 004 соответственно.

Можно предположить, что введение в хитозановую матрицу анизодиаметричных гидросиликатных наночастиц повысит прочностные и упругие свойства композитных волокон, а также их влагостойкость. Цель настоящей работы – исследование структуры и свойств волокон из хитозана, а также композитных волокон на его основе, содержащих в качестве наполнителей нанотрубки хризотила и галлуазита.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Для получения хитозановых и композитных волокон использовали хитозан (поли-N-ацетил-D-глюкозамин) производства фирмы "Fluka Chemie, BioChemika line", с $M = 255 \times 10^3$, степень деацетилирования 80%, зольность 0.5%. Наполнителями служили анизодиаметричные трубки галлуазита ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$), средний диаметр которых составляет ~ 100 нм, длина 0.5–1.2 мкм, производства фирмы "Natural Nano, Inc." (США) и нанотрубки хризотила ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), с диаметром 15-20 нм и длиной 100–200 нм, синтезированные в ИХС РАН [16]. Эти значения диаметра частиц хризотила совпадают с данными, полученными авторами статьи методом РСА по полуширине рефлекса 002 хризотила.

Для приготовления волокон хитозан растворяли в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты при постоянном перемешивании в течение не менее 120 мин. Концентрация полимера в растворе 4 мас. %. Для формования композитных волокон в раствор вводили частицы хризотила или галлуазита в количестве 1–7 мас. % по отношению к массе полимера. Наполнители предварительно подвергали УЗ-диспергированию в 2%-ном растворе уксусной кислоты в течение 4 ч.

Полученные растворы фильтровали, а затем при давлении 0.1 атм удаляли воздух в течение 3 ч. Волокна на основе хитозана, а также композитные волокна формовали по коагуляционному методу на лабораторной установке ИВС РАН [17]. Установка позволяет получать поли- и монофиламентные нити, варьировать величину фильерной и пластификационной вытяжек, температуру и время сушки, скорость подачи раствора полимера и приемки готового волокна. В качестве осадителя использовали спирто-щелочную смесь, содержащую 10%-ный водный раствор NaOH и C_2H_5OH в соотношении 1 : 1. Формование проводили через фильеру диаметром 0.6 мм. Скорость истечения раствора из фильеры составляла 10 мм/с, время осаждения 120 с. Степень фильерной вытяжки варьировали от 30 до 270%, изменяя скорость вращения первого вытяжного ролика. Волокно промывали в дистиллированной воде, затем сушили при 20°C в течение 3 ч.

Механические свойства моноволокон измеряли на установке УМИВ, база испытания 15 мм, скорость нагружения 1 мм/мин; диаметр волокон определяли на микрокиноустановке МКУ-1. Перед испытаниями волокна выдерживали в эксикаторе при относительной влажности воздуха 66% в течение 30 суток – времени, необходимом для достижения равновесной влажности волокон, величина которой составляла 20 ± 2%.

Структуру исследовали методами большеугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре "Bruker D8", измерения проводили на просвет в режиме θ–2θ и на установке УРС-2 с точечной коллимацией пучка. Использовали CuK_α-излучение. Количественную обработку фоторентгенограмм осуществляли с использованием программы Image-Pro Plus.

Микроскопические исследования выполняли с помощью электронного микроскопа JSM-35 (Япония). Реологические свойства раствора хитозана в уксусной кислоте проводили на реометре MCR-301 фирмы "Anton Paar".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена характерная рентгенограмма волокна хитозана. Сужение рефлекса 020 к экватору рентгенограммы в виде дуги свидетельствует о наличии преимущественной ориентации кристаллитов относительно оси волокна. Фактор ориентации, рассчитанный по рефлексу 020, составляет –0.3 и, как показали проведенные измерения, практически не зависит от степени вытяжки волокон в диапазоне ε ~ 20–270%.

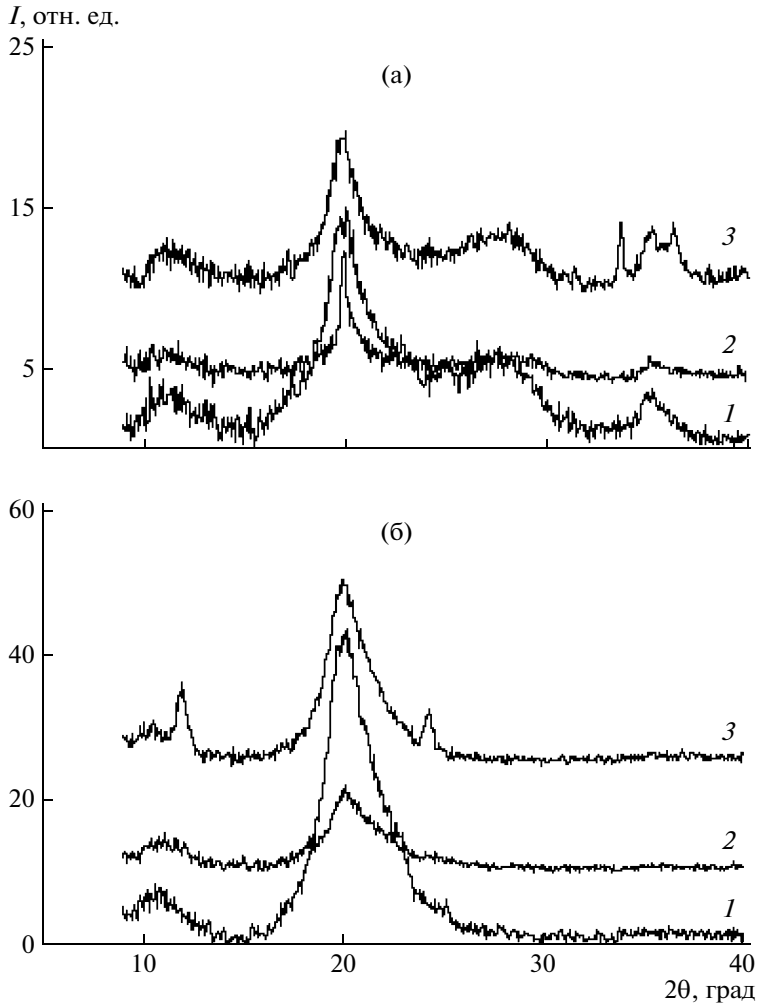


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы волокон из хитозана (*1*) и композитных волокон, содержащих 5 мас. % галлуазита (*2*) и хризотила (*3*). Запись по меридиану (а) и экватору (б).

Результаты дифрактометрических измерений приведены на рис. 2. На рис. 2а наблюдаются экваториальные рефлексы О-формы хитозана 020, 200, 220 и 230 на углах $2\theta = 10.4°$, 20.0°, 22.2° и 25.0° соответственно [18]. На дифрактограмме, измеренной в меридиональном направлении (рис. 2б), хорошо видны рефлексы первой слоевой линии 201 на угле $2\theta = 21.6°$, а также второй слоевой линии 102, 112 на углах $2\theta = 19.8°$, 20.4°. Группа рефлексов третьей слоевой линии расположена вблизи меридиана, рефлексы перекрывают друг друга в области 28°. Отчетливо проявляется рефлекс 004 ($2\theta = 35.9°$). Необходимо отметить, что на дифрактограммах также имеются слабые рефлексы С-формы хитозана (в области углов $2\theta = 8.1°$ и 16.2°). Значительно бóльшая интенсивность рефлексов О-формы свидетельствует о преобладании ее в изученных волокнах. С-форма образуется при взаимодействии хитозана с раствором уксусной кислоты и характеризуется наличием у протонированных аминогрупп объемных ацетат-ионов [4, 19]. Затем при формовании волокна в спиртово-щелочной осадитель происходит практически полный переход из С-формы в О-форму кристаллической структуры хитозана.

На рентгенограммах композитных волокон, содержащих нанотрубки хризотила (рис. 1б , 2а и 2б, кривые *2*), присутствуют не только рефлексы (020) и (200) хитозана, но и рефлексы наполнителя – хризотила. Рефлексы (002) и (004) наблюдаются лишь на экваториальных дифрактограммах, а рефлексы (202) и (130) – на меридиональных. Это свидетельствует о преимущественной ориентации относительно оси волокна и кристаллитов хитозана, и нанотрубок хризотила. Фактор ориентации частиц хризотила, как и кристаллитов хитозана, составляет 0.3. Размер кристаллитов, определенный из интегральной полуширины рефлекса 002 хризотила, равен 20 нм.

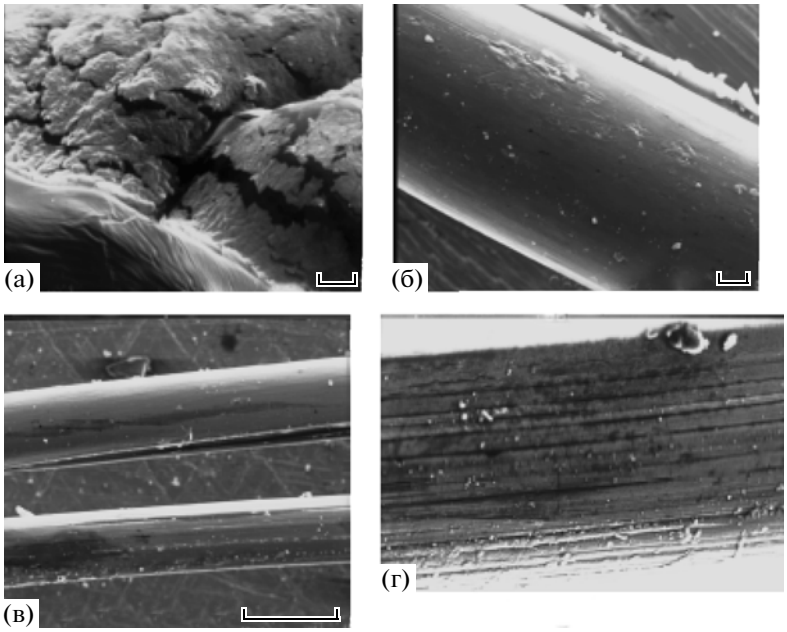


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии сечения волокна хитозана (а) и поверхности волокон со степенью вытяжки $\lambda = 20$ (б), 50 (в) и 160% (г).

Иная картина характерна для волокон, содержащих в качестве наполнителя нанотрубки галлуазита. На рентгенограмме этого композитного волокна отсутствуют рефлексы наполнителя, картина рентгеновской дифракции близка к рентгенограмме хитозанового волокна. Это может быть связано с отсутствием или слабой ориентацией нанотрубок галлуазита относительно оси волокна, что приводит к размытию рефлексов в азимутальном направлении, а также с меньшими размерами кристаллитов и большей их дефектностью по сравнению с кристаллитами хризотила. По-видимому, в случае волокон с галлуазитом играют роль оба фактора. Можно предположить, что существенно большие размеры диаметра и длины частиц галлуазита по сравнению с хризотилом препятствуют их ориентации в сдвиговом поле при прохождении жидкой композиции через фильеру.

Наличие ориентации волокон при малой вытяжке объясняется тем, что полисахариды, и хитозан в том числе, относятся к полужесткоцепным полимерам, величина сегмента Куна которых составляет 0.37 нм [20]. Высокая анизотропия структуры, возникающая при формовании волокон, характерна для большинства жесткоцепных полимеров [21], что объясняется ориентацией макромолекул в поле сдвиговых напряжений, возникающих в фильере.

На рис. 3 приведены зависимости эффективной вязкости η раствора от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, полученные при разной температуре. Как показали реологические исследования, раствор хитозана в уксусной кислоте является неньютоновской жидкостью с наличием условного предела текучести. Это следует из характера зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ и $\tau(\dot{\gamma})$ (рис. 3 и 4); отсутствие предельно малого значения вязкости при бесконечно малых скоростях деформации в области изменений скорости сдвига от 0.1 $с^{-1}$ до нуля.

Для вычисления величины условного предела текучести экспериментальные зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ (рис. 4) в области малых скоростей сдвига аппроксимировали уравнением Чейшнера [22]

$$\tau = \tau_0 + b\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^p, \qquad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, τ_0 – условный предел текучести, b и c – константы, величина b при $p > 0$ определяет наибольшую ньютоновскую вязкость в отсутствие условного предела текучести, c – отрицательная величина, p – показатель степени.

Уравнение (1) хорошо описывает зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ при $p = 1.22$ (рис. 3). Следует отметить, что при 70°C ввиду длительности измерения зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ при малых скоростях сдвига изменялась концентрация раствора вследствие испарения растворителя. Поэтому для оценки условного предела текучести при малых скоростях сдвига по уравнению Чейшнера использовали данные, полученные для области температур ниже 70°C. При 70°C величину условного предела текучести рассчитывали аналогичным методом для области скоростей сдвига $0.5\ с^{-1} < \dot{\gamma} < 50\ с^{-1}$.

В табл. 1 приведены значения условного предела текучести τ_0, рассчитанные для области тем-

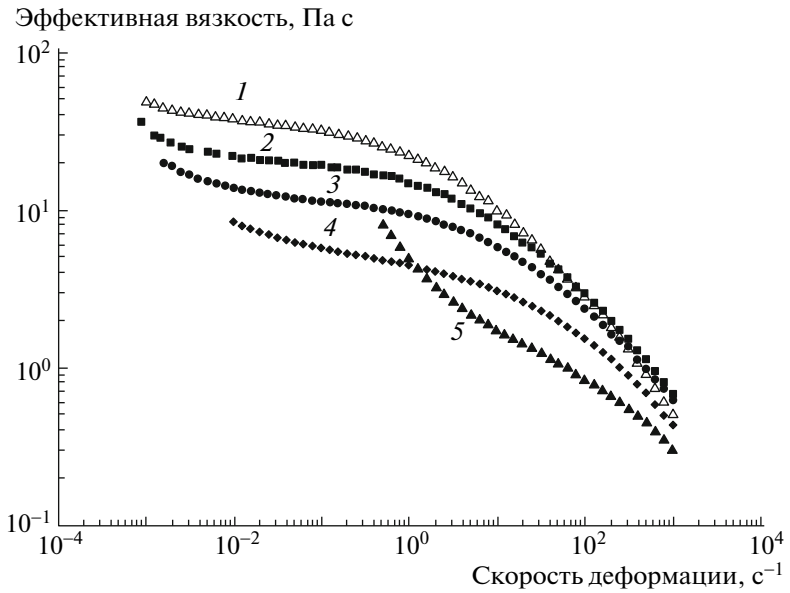


Рис. 4. Зависимости эффективной вязкости раствора хитозана от скорости сдвига при 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*), 50 (*4*) и 70°C (*5*). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет.

пературы 10–70°C и диапазона скоростей деформации $\dot{\gamma}_{min}$–$\dot{\gamma}_{max}$.

Значение условного предела текучести, оцененное по формуле Чейшнера, слабо меняется в интервале 10–50°C и существенно увеличивается при 70°C. При этой температуре в хитозане возможно протекание химических реакций, приводящих к усилению межмолекулярного взаимодействия.

Уменьшение эффективной вязкости раствора с увеличением скорости сдвига (рис. 3) указывает на упорядочение его структуры. По соотношению скоростей подачи раствора и его истечения, а также по размерам фильеры по формуле (2) была оценена величина скорости сдвига раствора хитозана, возникающего при формовании волокна:

$$\nabla V = \left(\frac{D^2}{d^2} - 1\right) v_1^2 / l, \qquad (2)$$

Таблица 1. Значения условного предела текучести τ_0 для области температур 10–70°C и диапазона скорости деформации $\dot{\gamma}_{min}$–$\dot{\gamma}_{max}$

T, °C	$\dot{\gamma}_{min}$, $с^{-1}$	$\dot{\gamma}_{max}$, $с^{-1}$	τ_0, Па
10	0.001	1.0	0.009
20	0.001	1.0	0.010
30	0.002	1.0	0.012
50	0.010	2.5	0.025
70	0.50	50.0	3.140

где ∇V – скорость сдвига, D – диаметр шприца, d – диаметр отверстия фильеры, v_1 – скорость подачи полимера, l – толщина фильеры.

Подставив значения $v_1 = 8 \times 10^{-3}$ мм/с, $D = 20$ мм, $d = 0.6$ мм, $l = 0.5$ мм, нетрудно найти, что скорость сдвига в фильере составляет 20 $с^{-1}$. Сопоставление полученного значения с данными реологических исследований (рис. 3) свидетельствует о возможности структурирования раствора хитозана при его прохождении через фильеру, в частности, об ориентации макромолекул полимера, и, как следствие, об образовании анизотропной структуры волокна. Дальнейшее воздействие растягивающих напряжений при формовании волокна не способствует ориентации кристаллических областей полимера ввиду высокой жесткости цепи. Напротив, фильерная вытяжка зачастую снижает прочность, что объясняют образованием дефектов в волокне и развитием деструкционных процессов.

На рис. 5 представлены электронно-микроскопические фотографии волокон из хитозана, полученных при различной вытяжке. Эти данные показывают, что при вытяжке 20% поверхность волокон является достаточно ровной и гладкой. В поперечном сечении наблюдается гетерогенность структуры: ярко выраженная оболочка и рыхлый внутренний слой. С увеличением степени вытяжки гетерогенность структуры возрастает и образуются продольные трещины. Такие дефекты могут приводить к снижению механических свойств. Поэтому для получения оптимальных механических свойств волокон целесообразно

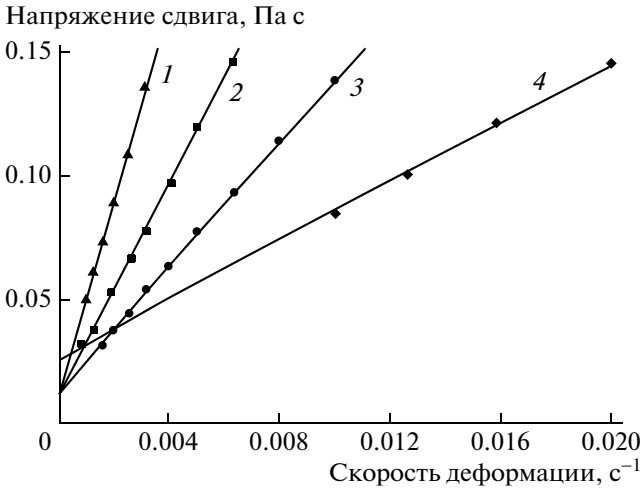


Рис. 5. Зависимость напряжения τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*) и 50 (*4*). Точки – экспериментальные данные, прямые – расчет.

применение невысоких степеней вытяжки – до 30%.

Введение нанотрубок хризотила в раствор хитозана позволило получить волокна, прочность которых значительно выше, чем аналогичных волокон, не содержащих наполнитель. В табл. 2 приведены значения прочности *P* и разрывного удлинения ε волокон из хитозана с разной степенью вытяжки λ и композитных волокон, содержащих в качестве наполнителя нанотрубки хризотила и галлуазита. Из этих данных следует, что волокна из хитозана обладают сравнительно невысокой прочностью, а их механические свойства практически не зависят от величины вытяжки. При введении в состав композиции 5 мас. % хризотила прочность волокон существенно увеличивается. Добавка такого же количества частиц галлуазита незначительно изменяет прочность исходного волокна. Механические свойства композитных волокон зависят от типа наполнителя и его ориентации относительно оси волокна.

Таблица 2. Механические свойства волокон на основе хитозана и наполнителей из хризотила и галлуазита

Состав	λ, %	*P*, сН/текс	ε, %
Хитозан	20	7.5	4.3
	30	7.4	5.4
	90	8.7	3.4
	160	7.7	3.7
Хитозан : хризотил (95 : 5)	30	14.6	6.3
	180	14.6	4.3
	270	12.3	3.6
Хитозан : галлуазит (97 : 3)	30	8.5	7.2
Хитозан : галлуазит (97 : 5)	30	9.1	7.5

Прочность волокон, содержащих нанотрубки хризотила, значительно возрастает, что обусловлено ориентацией наночастиц наполнителя. Как было показано, частицы галлуазита существенно хуже ориентированы в хитозановой матрице, и, как следствие, эти композитные волокна имеют меньшую прочность, сопоставимую с прочностью исходных волокон без наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumar R.* // Bull. Mater. Sci. 1999. V. 22. P. 905.
2. *Нудьга Л.А.* Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 141.
3. *Вихорева Г.А., Гольбрайх Л.С.* Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 254.
4. *Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Матушкина Н.Н., Герасимов В.И., Зезин С.Б., Оболонкова Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2035.
5. *Hsieh Ch.-Y., Tsaia S.-P., Wang D.-M., Chan Y.-N., Hsieh H.-J.* // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 1561.
6. *Madihally S.V., Matthuw H.W.* // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 1133.
7. *Панарин Е.Ф., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Гофман И.В., Баклагина Ю.Г., Блинова М.И., Спичкина О.П., Юдинцева Н.М., Пинаев Г.П.* // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2009. Т. 4. № 3. С. 42.
8. *Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф., Пинаев Г.П., Юдинцева Н.М., Блинова М.М., Панарин Е.Ф.* // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2006. Т. 6. № 4. С. 56.
9. *Howling G., Dettmar P., Goddard P., Hampson F., Dornish M., Wood E.* // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 2959.
10. *Tomura Hu., Tsurutaa Yu., Itoyamab K., Worakitkanchanakulc W., Rujiravanitc R., Tokuraa S.* // Carbohydr. Polymers. 2004. V. 56. P. 205.
11. *Liu Y., Liu Z., Yu J., Hu Z.* // J. Macromolec. Sci. B. 2008. V. 47. P. 392.
12. *Wang A., Ao Qi., Wei Yu., Gong K., Liu Xu., Zhao N., Gong Ya., Zhang Xi.* // Biotechnol. Lett. 2007. V. 29. P. 1697.
13. *Smirnova V.E., Gofman I.V., Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Shumakov A.N., Didenko A.L., Svetlichnyi V.M., Wachtel E., Shechter R., Harel H., Marom G.* // Polym. Eng. Sci. 2009. V. 49. P. 217.

14. *Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V.* // Polymer. 2007. V. 48. P. 1306.

15. *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E.* // J. Comp. Mat. 2006. V. 40. P. 1511.

16. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72.

17. *Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф., Панарин Е.Ф., Розов С.М.* Пат. 2336095 Россия. 2008.

18. *Robert J. Samuels* // J. Polym. Sci. 1981. V. 19. № 7. P. 1081.

19. *Богомолова Т.Б., Козлова Н.В., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 9. С. 1695.

20. *Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2171.

21. *Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е.* Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия, 1992.

22. *Tscheuschner H.D.* Rheologische Eigenschaften von Lebensmittelsystemen. Hamburg, 1993. S. 75.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 733–738

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.26

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРОИДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

© 2011 г. В. В. Зуев, Ю. Г. Иванова

Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в печать 07.10. 2010 г.
Принята в печать 13.12. 2010 г.

Методом полимеризации in situ синтезированы полимерные нанокомпозиты на основе полиамида с фуллероидными модификаторами и исследованы их механические и электрические свойства. При введении 0.001–0.1 мас. % фуллероидных модификаторов модуль Юнга и прочность термопластичных композиций увеличивается на 15–20% практически независимо от количества наполнителя. Это обусловлено тем, что введение фуллероидных наполнителей вызывает селективную кристаллизацию полиамида 6 только в α-форме. Введение фуллероидных наполнителей значительно улучшает трибологические характеристики полимерных нанокомпозитов, приводя к снижению коэффициента трения в 2 раза. Исследованы также электрические свойства нанокомпозитов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышенный интерес вызывает создание полимерных нанокомпозитов. Внимание к этим материалам связано с тем, что теоретически предсказано значительное улучшение их механических свойств при очень малом содержании наполнителей [1]. Кроме того, полимерные нанокомпозиты могут производиться и перерабатываться на обычном оборудовании, что не требует крупных новых вложений в основные фонды.

По своим электрическим свойствам полимеры подразделяются на диэлектрики (удельная проводимость 10^{-12}–10^{-16} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$), антистатические полимеры (удельная проводимость 10^{-6}–10^{-11} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$) и электропроводящие полимеры, проводимость которых превышает указанный предел [2].

Важность создания антистатических полимеров связана с тем, что обычные полимерные материалы являются диэлектриками, следовательно, при трении накапливают заряды статического электричества, которые способствуют возникновению искр. Это в свою очередь при наличии паров горючих веществ, пыли и т.д. приводит к взрывам. Антистатические полимеры позволяют избежать перечисленные проблемы, поскольку заданный уровень электрической проводимости обеспечивает стекание электрического заряда с поверхности изделий, выполненных из полимерных материалов. Из сказанного ясно, что особую важность имеет придание антистатических свойств конструкционным материалам, используемым для изготовления подшипников, роликов скольжения, роторов в моторах и т.д. Одним из полимеров с механическими характеристиками, позволяющими использовать его для изготовления многих изделий такого типа, является ПА-6, удельная проводимость которого составляет 10^{-14}–10^{-16} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ [3]. Необходимый уровень электрической проводимости можно обеспечить путем введения в полимер соответствующих добавок, например канальной сажи либо порошков металлов [2]. Однако необходимые для этого уровни наполнения (5–10 мас. %)приводят к резкому снижению механических характеристик композитного материала (модуль упругости падает при таком уровне наполнения в несколько раз). Следовательно, нужно искать новые наполнители, обеспечивающие придание антистатических свойств ПА-6 при сохранении (а, возможно, и улучшении) его механических характеристик.

Известно, что фуллерен C_{60} представляет собой один из наиболее перспективных нанонаполнителей. К его достоинствам относятся набор исключительных физических и химических свойств [4] и доступность в силу налаженного в России производства в количестве, превышающем сотни килограммов в год [5]. Цель настоящей работы – изучение влияния фуллероидных наполнителей на механические, трибологические и электрические свойства полимерных композиционных материалов в зависимости от типа наполнителя (фуллерен C_{60}, смесь фуллеренов C_{60}–C_{70} и фуллероидная сажа, образуемая в процессе дугового производства фуллеренов).

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные нанокомпозиты получали методом полимеризации in situ.

При этом использовали метод анионной полимеризации ε-капролактама с введением оптимизированного количества катализатора (натрия) и сокатализатора(2,4-толуилендиизоцианат – **ТДИ**). Также был оптимизирован временно-температурный режим полимеризации (12 ч при 140–160°С).Модификатор вводили в мономер до полимеризации, так что он равномерно распределялся в массе, что исключало затруднения в равномерном распределении наполнителя, в высоко вязком расплаве или растворе полимера. В результате были получены образцы модифицированного ПА-6 при варьировании концентрации наполнителя в широких пределах.

Характеристическую вязкость синтезированных ПА-6 измеряли в растворе муравьиной кислоты в вискозиметре типа Уббелоде при 25°С. Значения [η] составили 0.6–0.8 дл/г, т.е. были практически одинаковыми для всех полученных образцов ПА-6, следовательно, ММ термопластичных матриц для всех нанокомпозитов были близки.

В качестве наполнителей использовали фуллерены C_{60} (чистота 99.9%), смесь фуллеренов C_{60}–C_{70} (68% фуллерена C_{60}, 30% фуллерена C_{70} по массе, сумма высших фуллеренов около 2%) и фуллероидную сажу (содержание фуллеренов 10.5%) производства Закрытого акционерного общества ИЛИП (Санкт-Петербург). Фуллероидная сажа представляет собой ультрадисперсный углерод – продукт сжигания графитовых электродов в дуге в атмосфере инертного газа со средним размером частиц 0.5–2.0 мкм. Фуллероидная сажа служит основным сырьем для получения фуллеренов. Смесь фуллеренов C_{60}–C_{70} является полупродуктом перед выделением индивидуальных фуллеренов.

Модуль Юнга находили с помощью УЗ-установки УК-10ПМ, генерирующей колебания с частотой 200 кГц в образцах длиной 5 и диаметром 0.8 см. Модуль Юнга и предел прочности при разрушении $\sigma_п$ определяли на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии. Использовали образцы в виде полуцилиндра диаметром 8–9 и высотой 9–12 мм. Интервал нагрузок 0.001 Н–10 кН; диапазон скоростей при деформировании образцов от 1 мкм/мин до 1 м/мин.

Все измерения проводили для серий по пять образцов и более, полученных при разных синтезах нанокомпозитов.

Морфологию нанокомпозитов изучали для сколов блочных образцов методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Zeiss ULTRAplus FEG-SEM" с увеличением 20–40000.

ДСК определяли на приборе "Netzsch DSC 204F1" со скоростью нагревания 10 град/мин.

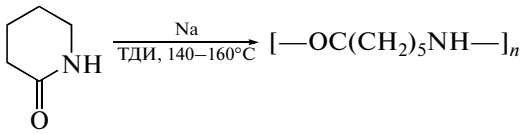
Испытание на машине трения ИИ 5018 выполняли по схеме ролик–ролик. Ролики диаметром D = 50 мм изготавливали из стали марки Ст 3 и ПА-6. Нижний ролик (стальной) вращался с переменной частотой, что соответствовало линейной скорости скольжения 0.1–0.5 м/с. Верхний ролик при трении был неподвижным и прижимался к нижнему с усилием 1.42 МПа. На машине ИИ 5018 испытание каждой композиции проводили дважды, а за окончательный результат брали среднее арифметическое результатов двух опытов. Продолжительность каждого опыта составляла 60 мин, при этом регистрировали изменение коэффициента трения $f(t)$ в течение испытаний и определяли его среднее значение.

Вольт-амперные характеристики образцов снимали при различном диапазоне напряжений (±100, ±200, ±300 В) с помощью автоматизированной установки на основе пикоамперметра "Keithley 6487" либо тераомметра ЕА-13 Б.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения наполнителей в полимерную композицию использовали следующие методы: введение наполнителей в процессе синтеза (полимеризация in situ); введение наполнителей в расплав полимера; введение наполнителей в раствор с последующим высушиванием.

К недостаткам двух последних методов относится сложность достижения равномерного распределения наполнителя в полимерном материале, что отрицательно сказывается на конечных свойствах полимерного нанокомпозита. Поэтому в качестве метода синтеза модифицированного фуллереном либо фуллероидными материалами ПА-6 был выбран метод полимеризация in situ.



Визуальный анализ показывает, что существует разный характер включения наполнителя в полимерную матрицу. Так, если исходный ПА-6 был белого цвета, то цвет композита, модифицированного фуллереном C_{60}, – салатный, цвет композита, наполненного смесью фуллеренов, – зеленовато-коричневатый, а нанокомпозит с фуллереновой сажей черный. Это свидетельствует о том, что фуллерен C_{60} либо растворим, либо хорошо диспергирован в полимерной матрице. Такие наблюдения подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований, проведенные для шлифов образцов ПА-6, модифициро-

Механические свойства нанокомпозитов на основе ПА-6, модифицированного фуллеренами C_{60} и смесью фуллеренов C_{60}–C_{70}

Содержание модификатора, мас. %	*E*, ГПа		$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %
	по методу сжатия	УЗ-методом		
–	2.15 ± 0.07	7.51 ± 0.1	93 ± 5	53 ± 5
Фуллерен C_{60}				
0.001	2.49 ± 0.15	8.4 ± 0.1	108 ± 5	58.0 ± 0.5
0.002	2.37 ± 0.13	8.4 ± 0.1	104 ± 4	58.5 ± 0.5
0.005	2.48 ± 0.10	8.35 ± 0.1	108 ± 5	57.0 ± 0.5
0.010	2.39 ± 0.12	8.40 ± 0.1	105 ± 5	58.0 ± 0.5
0.015	2.36 ± 0.04	8.35 ± 0.1	107 ± 4	59.0 ± 0.5
0.02	2.37 ± 0.13	8.35 ± 0.1	106 ± 3	57.0 ± 0.5
0.04	2.34 ± 0.11	8.30 ± 0.1	105 ± 3	59 ± 0.6
0.06	2.32 ± 0.15	8.30 ± 0.1	100 ± 4	59 ± 0.9
0.08	2.29 ± 0.17	8.25 ± 0.14	100 ± 3	58 ± 0.8
Смесь C_{60}–C_{70}				
0.001	2.41 ± 0.02	8.4 ± 0.1	102 ± 2	56.0 ± 0.5
0.002	2.40 ± 0.11	8.35 ± 0.1	103 ± 2	58.0 ± 0.5
0.01	2.33 ± 0.09	8.2 ± 0.1	112 ± 4	58.0 ± 0.5
0.02	2.28 ± 0.12	8.3 ± 0.1	107 ± 5	58.0 ± 0.5
0.04	2.31 ± 0.13	8.25 ± 0.1	103 ± 3	57 ± 0.4
0.06	2.28 ± 0.12	8.15 ± 0.1	102 ± 3	59 ± 0.6
0.08	2.26 ± 0.14	8.1 ± 0.1	102 ± 4	58 ± 0.7
Фуллереновая сажа				
0.05	2.29 ± 0.14	8.35 ± 0.1	103 ± 4	57 ± 0.8
0.10	2.31 ± 0.11	8.3 ± 0.1	102 ± 5	57 ± 0.7
0.20	2.25 ± 0.14	8.3 ± 0.1	100 ± 5	58 ± 0.8
0.50	2.17 ± 0.18	8.25 ± 0.1	101 ± 4	59 ± 0.9

ванного фуллереном C_{60}, с увеличением 40000, которые показывают отсутствие каких-либо агломератов фуллеренов C_{60}. Известно, что фуллерены C_{60} легко реагируют с аминами (без нагревания и катализатора), присоединяя до 48 аминогрупп [6]. Поэтому при полимеризации, когда возникают концевые аминогруппы, фуллерены C_{60} взаимодействуют с ними, растворяясь в полимерной матрице и химически встраиваясь в ее структуру.

В таблице и на рис. 1 и 2 представлены результаты измерений механических свойств синтезированных нанокомпозитов. Обращает на себя внимание разница (в 3 раза) значений модуля Юнга, полученных при испытаниях нанокомпозиций на разрывной машине и УЗ-установке. Эти различия связаны с кинетикой релаксации модуля Юнга при УЗ-возбуждении колебательных мод. Как показано в работе [7], значения в области УЗ-частот и при температурах от 100 K до области плавления полимера действительно должны различаться в ~3 раза. Таким образом, УЗ-определение модуля Юнга коррелирует с результатами испытаний образцов на сжатие и позволяет осуществлять корректное сравнение для образцов разной формы.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что модуль Юнга при введении фуллерена C_{60} в количестве 0.001–0.1 мас. % возрастает на ~15% по сравнению с исходным ПА-6. Аналогичные результаты получаются при измерении предела прочности (рост на 15%). Интересно, что сравнение образцов фуллеренов с наполненными углеродными многостенными нанотрубками дает точно такой же результат – усиление на 20%, хотя степень наполнения в том случае достигала 0.5 мас. % [8].

Как видно из термограммы (рис. 3), при первичном нагревании наблюдается только один пик плавления с максимумом при 225°C. Известны две кристаллические модификации ПА-6: α- и γ-формы. Температура плавления для α-формы

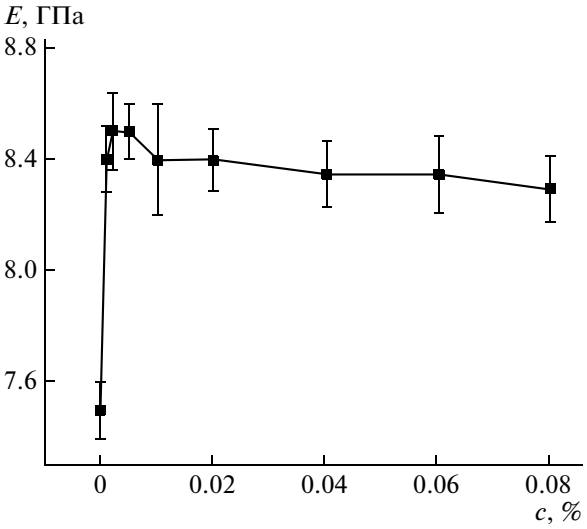


Рис. 1. Зависимость величины модуля Юнга, определенного УЗ-методом, от количества введенного в ПА-6 фуллерена C_{60}.

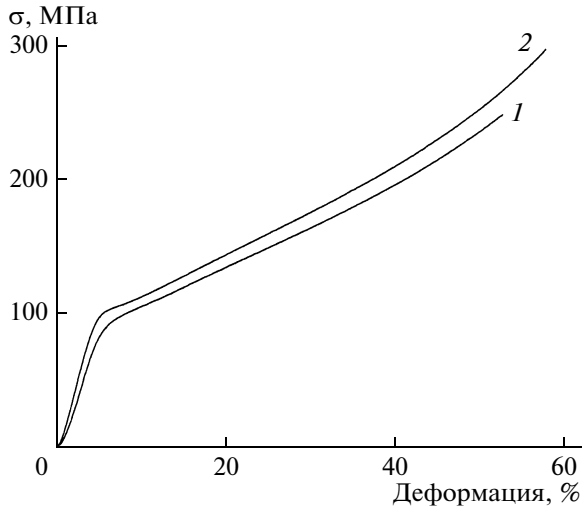


Рис. 2. Диаграммы сжатия немодифицированного (*1*) и наполненного (содержание фуллерена C_{60} 0.002 мас. %) (*2*) образцов ПА-6.

равна 225°C, а для γ-формы 214°C. Как правило, немодифицированный ПА-6 существует в виде смеси этих двух форм. В то же время применение фуллерена C_{60} приводит к кристаллизации только в α-форме. Точно такой же эффект вызывает введение углеродных нанотрубок [8]. Кристаллиты α-формы характеризуются большим модулем, чем кристаллиты γ-формы [9]. Таким образом, то, что фуллерен C_{60} приводит к кристаллизации модифицированного ПА-6 только в α-форме, обеспечивает эффект усиления. В результате плавления нанокомпозита и последующей кристаллизации α-форма полностью исчезает (хотя она наиболее термодинамически стабильна), и модифицированный ПА-6 кристаллизуется только как γ-форма (при этом степень кристалличности падает более чем в 2 раза). Такой же эффект наблюдается при введении смеси фуллеренов C_{60}–C_{70} и фуллереновой сажи. Однако механические свойства нанокомпозитов, наполненных фуллереновой сажей, несколько ниже, чем при наполнении фуллеренами (таблица). Меньший эффект фуллереновой сажи может быть связан с тем, что частицы собственно сажи не растворяются в полимерной матрице. Это видно на электронных фотографиях композитов с последовательным увеличением (рис. 4). При увеличении 2000 присутствуют частицы сажи, не растворенные в полимерной матрице. Частицы не образуют агломератов, они равномерно распределены в полимерной матрице и их размер (менее 2 мкм) соответствует размеру частиц в исходной фулле-

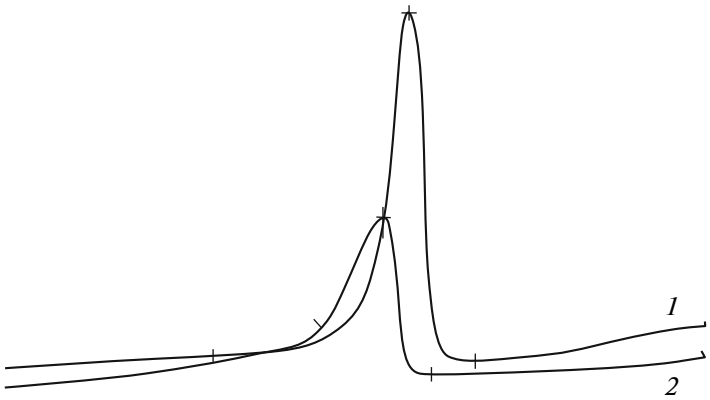


Рис. 3. ДСК-термограммы модифицированного ПА-6 (содержание фуллерена C_{60} 0.002 мас. %): *1* – первое нагревание, T_{max} = 223°C, тепловой эффект плавления 74.3 Дж/г, степень кристалличности 39%; *2* – повторное нагревание, T_{max} = 217°C, тепловой эффект плавления 49.9 Дж/г, степень кристалличности 26.3%.

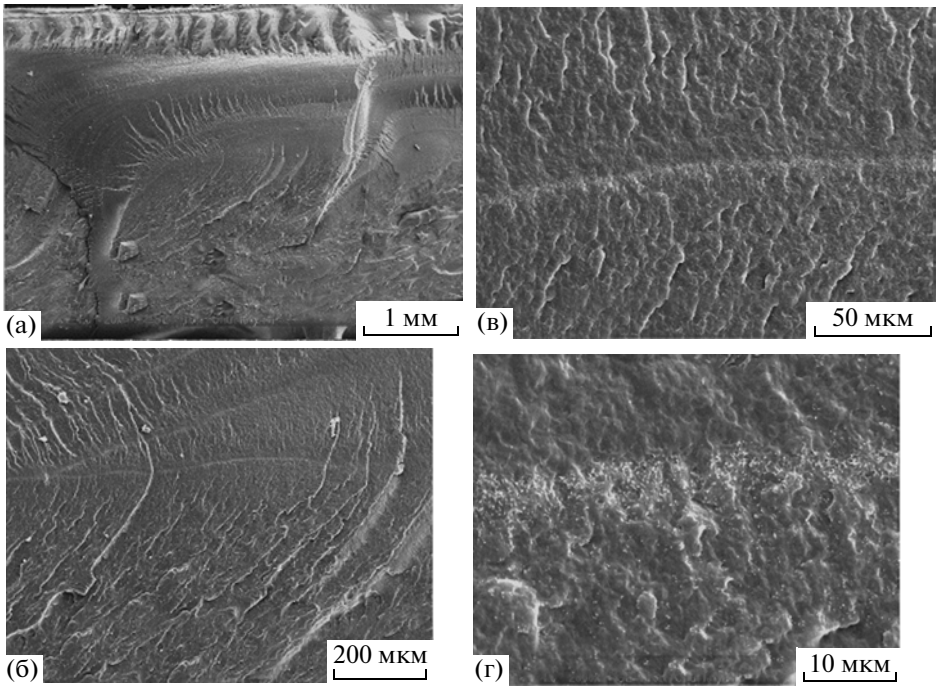


Рис. 4. Сканирующие электронные фотографии сколов ПА-6, модифицированного 0.1 мас. % фуллереновой сажи. Увеличение 20 (а), 100 (б), 500 (в) и 2000 (г).

реновой саже, что еще раз подтверждает преимущество синтеза нанокомпозитов методом полимеризации in situ.

Также были исследованы трибологические характеристики модифицированных ПА-6. Хорошо известно, что применение фуллеренов значительно улучшает трибологические характеристики масел, смазок и т.д. [10]. Это стимулировало изучение трибологических характеристик ПА-6, модифицированных фуллеренами и фуллереновой сажей. Определяли коэффициент трения в паре со сталью марки Ст 3 при сухом скольжении и прижимающей нагрузке в 1.52 МПа (рис. 5). Как видно, добавка фуллереновых модификаторов практически в 2 раза снижает коэффициент трения исходного ПА-6. Модифицированный ПА-6 становится близким по своим трибологическим характеристикам к фторопластам. Коэффициент трения фторопласта 4Д составляет 0.22. Таким образом, введение фуллереновых модификаторов позволяет значительно улучшить механические и трибологические характеристики ПА-6.

Перейдем к обсуждению электрических свойств синтезированных нанокомпозитов. Проводимость полимеров в общем случае может осуществляться по двум механизмам – электронно-дырочному и ионному [2].

Проводимость синтезированных нанокомпозитов измеряли при комнатной температуре и в интервале температур –77...+423 K, что позволило определить температурную зависимость проводимости и тем самым энергию активации этого процесса в разных температурных диапазонах [11]. Полученные результаты позволяют сделать косвенные выводы о механизме проводимости. Энергия активации E_a процессов проводимости для ПА-6, модифицированных фуллеренами, составляет ~0.7–0.8 эВ (в интервале T ~ 383–423 K) и~1.1–1.4 эВ (T ~ 300–336 K). Таким образом,

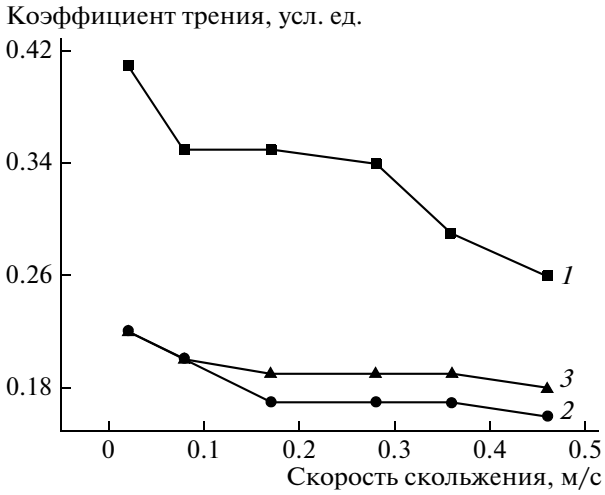


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения скольжения по стали марки Ст 3 при удельной нагрузке в 1.52 МПа для немодифицированного ПА-6 (*1*) и полимера с добавкой 0.02 мас. % фуллерена C_{60} (*2*) и 0.1 мас. % фуллереновой сажи (*3*).

размораживание сегментальной подвижности уменьшает энергию активации процесса в 1.5 раза.

Анализ вольт-амперных характеристик показывает, что при всех температурах измерения они линейны [11]. Суммируя приведенные данные, можно утверждать, что проводимость в модифицированных фуллеренами ПА-6 осуществляется по ионному механизму. В то же время уровень проводимости, обусловленный введением фуллеренов, оказывается недостаточным для практического использования. Удельная объемная проводимость нанокомпозитов составляет ~(1–3) × $\times 10^{-12}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ и сравнительно мало зависитот массовой доли модификатора. Это заставляет искать иные модификаторы, в частности фуллереновую сажу, введение которой обеспечивает достижение высоких механических характеристик, однако, как у всякой сажи, можно ожидать появления электронной проводимости. Вольт-амперные характеристики нанокомпозитов с концентрацией фуллереновой сажи более 0.05 мас. % имеют сигмоидный вид,характерный для полупроводников [11]. Энергия активации процессов проводимости составляет 0.7–0.8 эВ. Значения примерно одинаковы во всей области измерений (300–423 K) и существенно не изменяются в области температуры стеклования. Можно предположить, что механизм проводимости меняется с ионного на электронный по типу модели Мотта [12] – перескока электрона между точечными дефектами, в качестве которых можно рассматривать частицы сажи. При этом удельная объемная проводимость нанокомпозитов с концентрацией фуллереновой сажи 0.05–0.50 мас. % равна 10^{-9}–10^{-10} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$, т.е. повышается на два-три порядка по сравнению с фуллеренсодержащими нанокомпозитами. Примерно такой же уровень проводимости обеспечивается в нанокомпозитах на основе полиимидов, содержащих 0.05 мас. % углеродных нанотрубок и 0.01–0.02 мас. % солей меди, т.е. в системе с комбинацией ионный–электронный наполнитель [13].

Таким образом, введение фуллероидных модификаторов позволяет приблизиться к созданию антистатических полимерных нанокомпозитов с высокими механическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Treacy M.M.J., Ebesen T.W., Gibson J.M.* // Nature (London). 1996. V. 381. P. 678.
2. *Крикоров В.С., Колмакова Л.А.* Электропроводящие полимерные материалы. М.: Энергоатомиздат, 1984.
3. *Антропова Н.И., Власова К.Н., Самохвалова А.В., Павлова Г.И.* Капралон, его получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1966.
4. *Prato M.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 4. P. 1097.
5. *Чарыков Н.А., Зуев В.В., Кузнецова Е.А.* // Петербургский журн. электроники. 2007. Т. 53. № 4. С. 16.
6. *Hirsch A.* // The Chemistry of Fullerenes. New York: Thieme, 1994.
7. *Бронников С.В., Веттегрень В.И., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1715.
8. *Liu T., Pang I.Y., Shen L., Chow S.Y., Zhang W.D.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 7214.
9. *Lincoln D.M., Vaia R.A., Wang Z.-G., Hsiao B.S.* // Polymer. 2001. V. 42. № 5. P. 1621.
10. *Bhushan B., Gupta B.K, Van Cleef, Capp C., Coe J.V.* // Tribology Transactions. 1993. V. 36. № 4. P. 573.
11. *Alekseev N.I., Aleshin A.N., Aleshin P.A., Charykov N.A., Namasbaev V.I., Potalyzin M.G., Zuev V.V.* // Abstrs 9 Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clasters". St. Petersburg, 2009. P. 202.
12. *Mott N.F., Davis E.A.* // Electronic Processes on Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1971.
13. *Smith Jr.J.G., Delozier D.M., Conell J.M., Watson K.A.* // Polymer. 2004. V. 45. № 21. P. 6133.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 739–746

УДК 541.64:537.2

АНОМАЛИИ И ПРЕДЕЛЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛЕНКАХ[1]

© 2011 г. Д. В. Власов, Л. А. Апресян, Т. В. Власова, В. И. Крыштоб

Учреждение Российской академии наук
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 22.09.2010 г.
Принята в печать 02.12.2010 г.

Экспериментально исследованы аномалии электропроводности прозрачных пластифицированных поливинилхлоридных пленок при напряженности поля как вблизи порога пробоя и выше, так и значительно меньше этого порога. Впервые обнаружены эффекты сильной нелинейности, релаксационные дрейфы, а также спонтанные обратимые переходы между состояниями с низкой и высокой проводимостью в "толстых" (20–100 мкм) пластифицированных прозрачных поливинилхлоридных пленках. Обнаружено также, что при превышении некоторого порога в исследуемом образце могут возбуждаться релаксационные колебания, частота которых пропорциональна прикладываемому напряжению. Показано, что при "мягком" пробое пленка полимера переходит в состояние высокой проводимости (ток увеличивается на четыре порядка и более), идентичное состояниям, наблюдаемым при переходах при небольшом напряжении. Предложена простая качественная модель, объясняющая аномальный характер проводимости пластифицированных поливинилхлоридных пленок.

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве публикаций по исследованию свойств ПВХ-пластикатов, применяемых для создания элементов электроизоляции, средств защиты и антистатических покрытий, важнейшим технологическим параметром материала является статическая электропроводность [1–3], для измерения которой существуют установленные ГОСТами правила, аппаратура и соответствующие методики [4]. Кроме того, имеется достаточное количество оригинальных и обзорных статей, в которых описаны многочисленные аномальные (т.е. отличные от линейного закона Ома) эффекты, наблюдаемые в тонких полимерных пленках [5–8]. В частности, речь идет о сильной нелинейности электропроводности, а также наличии устойчивых проводящих состояний, в которых соответствующие сопротивления могут различаться на несколько порядков. С практической точки зрения наличие таких состояний в настоящее время особенно актуально в связи с перспективами создания полимерных элементов памяти [6, 7].

В литературе неоднократно отмечалось, что аномальные эффекты связаны именно с наноразмерной толщиной пленки, так что для многих аномалий тонких пленок можно ввести критическую толщину, при превышении которой аномальные эффекты пропадают. Согласно работе [5], для эффекта электронного переключения характерная толщина составляет 50 нм, для электроформовки 500 нм, фриттинга (т.е. возникновения мостиков проводимости при электрическом пробое в твердотельных пленках) 2 мкм. Еще одной причиной, способной потенциально исказить результаты измерений электропроводности в тонких полимерных пленках, является также часто отмечаемое в литературе влияние состояния поверхности полимерного объекта и материала электродов [5–8].

В большинстве оригинальных статей и обзоров, посвященных описанию перечисленных аномальных явлений, как правило, в качестве объекта исследования используются проводящие полимеры, содержащие в своем химическом составе сопряженные двойные связи и обладающие электронным характером проводимости [8]; в случае широкозонных полимеров проявление аномальных свойств напрямую зависит от толщины полимерных пленок, лежащей в нанометровом диапазоне [5]. Изучение механизмов электропроводности полимеров, не относящихся к

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-08-00625а).

E-mail: lesa@nsc.gpi.ru (Власов Дмитрий Васильевич).

двум указанным классам, должно представлять, на наш взгляд, самостоятельный научный и практический интерес [9].

В первую очередь сказанное относится к пластифицированным ПВХ-материалам (типичным и широко распространенным в приложениях диэлектрикам), где электропроводящие свойства могут реализовываться как минимум по двум механизмам. Первый из них связан с введением в ПВХ-матрицу различных электропроводящих гетерофазных наполнителей и имеет перколяционный характер, что приводит к возникновению хорошо известного порога протекания [10]. Другой, пока мало изученный, механизм проводимости обусловлен введением в ПВХ-матрицу пластификатора, гомогенно распределяемого на молекулярном уровне, когда изменение проводимости в зависимости от концентрации введенного пластификатора носит монотонный характер [9]. Экспериментальное исследование некоторых особенностей этого случая является целью данной работы.

В нашей предыдущей работе [9] исследовали аномалии проводимости в пластифицированных ПВХ-пленках при напряжении менее 2 В/мкм, что значительно ниже порога пробоя для ПВХ. Пластификатором служил модификатор типа А, разработанный на базе патента [11] и представляющий собой многокомпонентную гомогенную смесь высококипящих сложных и простых эфиров органических и неорганических кислот, спиртов и их производных[2], который заметно превосходил по эффективности традиционные пластификаторы фталатного и фосфатного типов.

Такой пластификатор был выбран не только потому, что при прочих равных условиях он способствовал значительно более сильному изменению температуры стеклования и хрупкости полимерной матрицы, но и, самое главное, потому, что он обеспечивал наиболее высокий уровень изменения ее электропроводящих свойств. При этом были обнаружены как спонтанные, так и управляемые импульсами подаваемого напряжения переходы между обычным состоянием и состоянием высокой проводимости (**СВП**), которые отсутствовали при использовании менее эффективных традиционных пластификаторов. В настоящей работе результаты работы [9] дополняются изучением аналогичных явлений для области, близкой к порогу пробоя, и более широкого класса традиционных пластификаторов, что особенно важно для практического применения изоляторов из ПВХ.

Возможность исследования электрических свойств в области как ниже, так и выше порога пробоя связана с использованием относительно большого балластного сопротивления. При этом показано, что переходы в состояние высокой проводимости (которые можно назвать “мягким пробоем”) носят полностью обратимый характер как в измерениях при небольшом напряжении, так и вблизи пробойных напряжений, не приводят к разрушению полимерной пленки и могут наблюдаться многократно.

Полученные экспериментальные результаты частично интерпретированы в рамках предложенной в работе [9] простой качественной модели электропроводности пластифицированных ПВХ-материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили различные образцы прозрачных пластифицированных ПВХ-пленок толщиной 20–100 мкм. Использовали пластификаторы как традиционного типа – фталатные (диоктилфталат, **ДОФ**), фосфатные (дифенил-*п-трет*-бутил-фенилфосфат, **ДФБФ**), так и пластификаторы нового класса – модификаторы типа А) [11].

Выбор пластификатора типа А наряду с указанными выше причинами объяснялся также более явной (чем для ДОФ и других стандартных пластификаторов) способностью монотонно, по мере повышения концентрации пластификатора, увеличивать электропроводность и эластичность ПВХ-матрицы, обеспечивая в то же время прозрачность пленки [9]. Отметим, что для выбранного класса ПВХ-пластикатов попытки проведения детальных исследований электропроводности и исследования ее аномалий авторам на сегодня не известны.

Пластифицированные пленки изготавливали методом полива на стеклянной плоской подложке из 4%-ного раствора ПВХ с тем или иным видом пластификатора в ТГФ при массовом соотношении ПВХ : пластификатор, равном 100 : (50–80). Экспериментальные исследования для возможной систематизации аномалий электропроводимости полученных полимерных образцов осуществляли как при напряженности поля значительно меньше уровня пробоя, так и при напряженности вблизи порога пробоя и выше. При этом отсчет токов и напряжений на образце снимали через равные промежутки времени (порядка нескольких секунд) в течение длительного периода, что позволяло в реальном масштабе времени отслеживать динамические изменения состояния сильно нелинейной системы.

Схема измерительной установки показана на рис. 1.

Для определения объемного сопротивления использовали электроды Р1 и Р2, в этом случае электрод Р3 для экранирования высокоомных

[2] См. также ТУ 2494-001-45907714-98. Модификаторы типа А. Москва,1998 г.

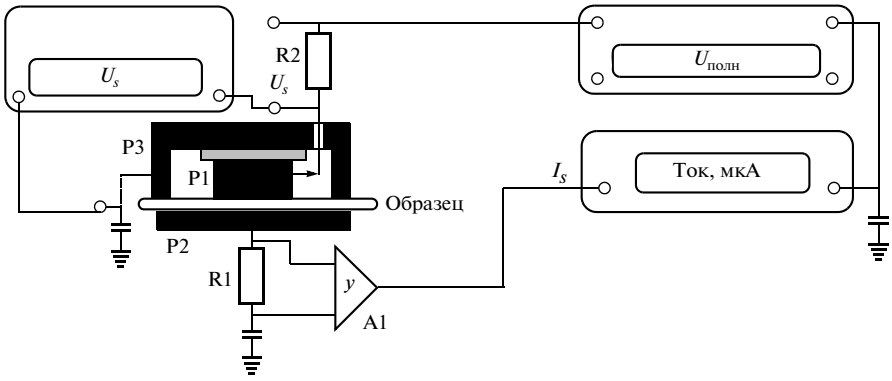


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерений электрофизических параметров полимерных пленок в кольцевой ячейке, состоящей из трех электродов. P1 – центральный электрод диаметром 25 мм, P2 – общий электрод, P3 – электрод для измерения поверхностного сопротивления.

элементов схемы заземляется. Все измерительные схемы построены на микропроцессорах, как и генератор сигнала пробного напряжения, который выдает программно задаваемые эпюры напряжения типа "пилы", "ступеньки" и т.д. Усилитель A1, программно управляемый с высокоомным "полевым" входом, измеряет падение напряжения на прецизионном сопротивлении R1. Для ограничения тока в цепи в схеме присутствует сопротивление R2, которое обычно существенно меньше сопротивления образца в исходном состоянии, однако при переходе образца в СВП все прикладываемое напряжение "садится" на R2.

В схеме можно выделить следующие значимые измеряемые параметры: полное напряжение U_n, напряжение на образце U_s, ток в цепи I_s. Для качественного анализа параметры индицируются на цифровых табло блоков, для количественных измерений – передаются в ЭВМ. При отслеживании генерационных процессов цифровой осциллограф подключался к клемме U_s.

В ходе всех экспериментов для получения отсчетов напряжения и тока в качестве держателя образца использовали стандартную кольцевую ячейку с латунными полированными электродами и диаметром внутреннего электрода 25 мм от прибора Е6-13 для определения электропроводности пленочных материалов. Измерительную часть прибора дополняли автоматизированным измерительным комплексом на базе микропроцессора C8051F120 со встроенным 12-разрядным АЦП и программно управляемым предусилителем при быстродействии ядра микропроцессора до 100 МГц.

Часть измерений выполняли при сравнительно низком напряжении – более чем на порядок ниже табличных значений порога пробоя для ПВХ [1–3], когда напряжение на образце не превышало 60 В, а соответствующая напряженность поля в полимере – 2 В/мкм. При этом характерный интервал времени получения отсчета тока и напряжения составлял 1–2 мин и превосходил все характерные времена установления (1/RC) в схеме с кольцевой ячейкой, что позволяло детально отслеживать зависимость изменения электропроводности от времени в процессе снятия вольтамперных характеристик и наблюдать как релаксационные процессы, так и нелинейные явления, в частности, спонтанные и стимулированные переходы в состояние высокой проводимости.

В другой серии экспериментов приложенное поле можно было программно изменять в широких пределах – от 5 В до 2.5 кВ, т.е. в диапазоне напряжения вблизи порогов пробоя и выше анализируемых ПВХ-пленок. Специфика исследования электрических свойств ПВХ-пленок в этой области связана с использованием относительно большого балластного сопротивления (от 2 до 470 МОм). Программно перестраиваемый источник напряжения в диапазоне 5–2500 В позволял с требуемой скоростью сканировать напряжение, подаваемое на образец, и последовательно включенное балластное сопротивление, а также одновременно измерять ток, протекающий через образец. Напряжение собственно на образце контролировали цифровым осциллографом или автоматизированным высокоомным вольтметром. При пробое образца в описанной схеме разрушения полимерной пленки не наблюдалось, что обеспечивало возможность многократного воспроизведения условий пробоя.

В отличие от измерений электропроводности при низких значениях напряженности поля (менее 1 В/мкм, т.е. существенно ниже порога пробоя) в этом случае исследовали предпороговые изменения проводимости и собственно сам "мягкий" пробой, т.е. пробой в цепи с последовательно включенным балластным сопротивлением. В режиме "мягкого" пробоя значения тока не превышали ~1 мкА, что гарантировало отсутствие

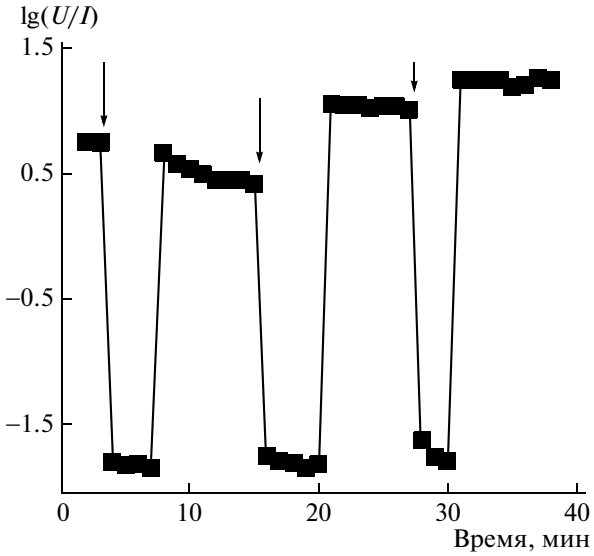


Рис. 2. Зависимость отношения напряжения к току образца (в логарифмическом масштабе) от времени при переключениях в СВП короткими импульсами обратной полярности на фоне постоянного приложенного напряжения. Стрелками показаны точки приложения импульсных перепадов напряжения.

видимых разрушений и возникновения дефектов в образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее интересный результат измерений электросопротивления пластифицированных ПВХ-пленок связан с обнаружением перехода образцов в состояние высокой проводимости с удельным сопротивлением на четыре порядка и более ниже, чем в исходном состоянии. Такие переходы в СВП в наших экспериментах удалось наблюдать лишь для образцов, приготовленных с использованием наиболее эффективного по сравнению с традиционными пластификаторами модификатора А, позволившего существенно повысить проводимость исходного образца. При этом "перескоки" в устойчивое СВП и обратно происходили как в результате небольших изменений приложенного напряжения, так и спонтанно, при фиксированном напряжении на образце [9].

В экспериментах с низким напряжением удалось стимулировать переходы образца в СВП (рис. 2) посредством подачи на образец программируемым генератором коротких импульсов противоположной приложенному напряжению полярности. Тем не менее процесс перехода в СВП носил статистический характер, т.е. не каждый поданный на образец импульс вызывал переключение состояний проводимости. Вероятностный характер перехода в СВП в полимерных пленках отмечали ранее в работе [12], где исследовали спектр флуктуаций токового шума вблизи такого перехода.

Необходимо подчеркнуть, что импульсный перепад напряжения, подаваемый в этих экспериментах, уменьшал приложенное напряжение, и, таким образом, наблюдаемый переход в СВП не связан с предпробойными эффектами или приближением прикладываемого напряжения к порогу пробоя. Отсюда можно заключить, что в описываемых экспериментах переключение инициируется именно перепадом напряжения, а не его величиной.

Как следует из рис. 2, СВП оказывается квазиустойчивым – время жизни СВП-состояния для данной пленки ПВХ(А) не превышает 10 мин, по истечении этого времени образец спонтанно переходит в исходное состояние. Кроме того, в ходе экспериментов было показано (см. ниже), что СВП сохраняется достаточно длительное время даже после снятия напряжения – от минут до нескольких суток.

Независимый контроль расчетных абсолютных значений измеряемого сопротивления образца осуществляли методом эквивалентного сопротивления, т.е. вместо образца в измерительную цепь включалось обычное сопротивление с известным номиналом. Расчетные значения сопротивления образца практически совпадают с прямыми контрольными измерениями методом эквивалентного сопротивления и составляют 2 кОм в состоянии высокой проводимости и 2.5–11.0 МОм в состоянии низкой проводимости, т.е. в исходном состоянии. Запаздывающая релаксация и нелинейность проводимости более явно проявляются в состоянии низкой проводимости, в то время как в СВП в пределах погрешности измерений релаксация и стабилизация тока отсутствуют [9], и значение сопротивления образца для данного напряжения может быть определено с более высокой точностью.

В другой серии экспериментов приложенное к образцу напряжение программно изменялось в широких пределах (5–2500 В). Исследования электрических свойств образцов полимерных пленок в этой области проводили с использованием относительно большого балластного сопротивления (от 2 до 470 МОм), причем пробой образца носил полностью обратимый характер, не приводил к разрушению полимерной пленки и мог наблюдаться многократно при практически одинаковых пороговых значениях напряженности электрического поля. Такой "мягкий" пробой эквивалентен переходу в СВП, тем более, что образец после пробоя мог сохранять СВП в течение длительного времени. При этом образец в СВП можно было извлекать из измерительной ячейки и даже успешно измерять сопротивление обычным тестером. В данных измерениях нам удалось

подтвердить известный результат о высокой неоднородности распределения проводимости, поскольку проводящие каналы разного уровня проводимости можно было определить непосредственно щупами тестера.

В описываемых экспериментах в исходном состоянии образцов практически все подаваемое источником напряжение приложено к полимерной пленке (сопротивление которой единицы – десятки гигаом). При "мягком" пробое, как и при переходе в СВП, ситуация обратная – сопротивление образца может быть менее 1 кОм [9] и ток ограничивается балластным сопротивлением R2, на котором падает основная часть напряжения источника.

Процесс возврата из СВП (как и при низковольтных измерениях) происходил спонтанно, хотя время жизни в СВП могло измеряться как сутками, так и долями секунды, так что образец практически мгновенно мог вернуться в исходное состояние, где все его электрические параметры и их зависимости от прикладываемого напряжения достаточно хорошо воспроизводились. Обнаружено, что при напряженности поля порядка 5–10 В/мкм в зависимости от типа пластиката с достаточно хорошей воспроизводимостью порога происходил "мягкий пробой", т.е. "гарантированное" переключение всех типов пластифицированной ПВХ пленки в СВП[3].

Среди результатов измерений порогов перехода образцов пластифицированных ПВХ-пленок разной толщины в СВП следует отметить, что в отличие от низковольтных аномалий проводимости измеренные пороги "мягкого" пробоя слабо коррелируют с толщиной пленки и даже мало зависят от типа пластификатора. Напротив, вблизи пороговых напряжений для наших образцов и конфигурации измерительной установки разброс пороговых напряжений достаточно широкий – от 500 до 850 В, причем наблюдалась зависимость от времени нахождения образца под напряжением вблизи порога пробоя. Таким образом, переход в СВП или "мягкий" пробой мог запаздывать, т.е. происходить при более низком напряжении, но со случайной временной задержкой. В результате точно и воспроизводимо зафиксировать напряжение пробоя для исследованных образцов не удалось, хотя заведомо при любой скорости увеличения напряжения при достижении напряженности порядка 10 В/мкм практически все образцы, включая ПВХ-пластикаты с пластфикатором типа А, фталатным (ДОФ) и фосфатным (ДФБФ), при толщине пленок 20–100 мкм однозначно переходили в СВП. Тенденция повышения порога пробоя как при увеличении толщины пленки, так и при уменьшении ее эластопластических свойств вследствие уменьшения концентрации пластификатора А наблюдались постоянно в процессе измерений, однако, как отмечалось выше, точные цифры порогов "мягкого пробоя" измеряются с высоким разбросом порядка 20%.

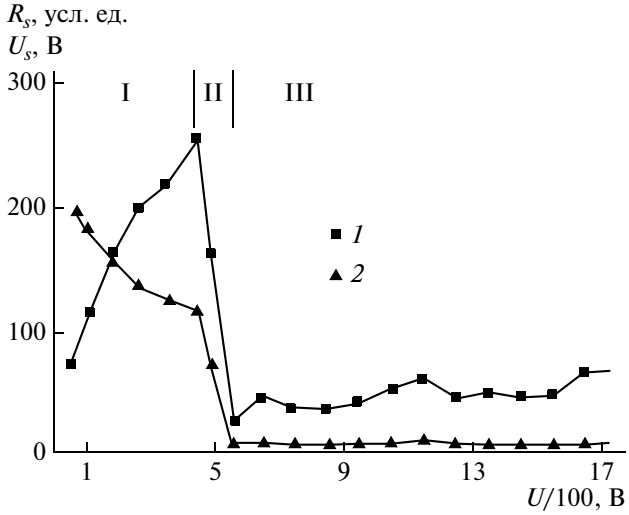


Рис. 3. Зависимость отношения напряжения к току образца R_s (*1*) и напряжения на пленке ПВХ U_s (*2*) от общего напряжения на ячейке.

При напряжениях, близких к порогу пробоя, имеет место существенное отклонение электропроводности от линейного закона Ома. Так, на рис. 3 приведена зависимость напряжения непосредственно на образце и отношения напряжения к току (в линейной системе эквивалентного сопротивлению) от общего приложенного к системе напряжения программного источника в диапазоне ниже и выше порога "мягкого" пробоя для пластифицированной ПВХ пленки толщиной 100 мкм.

На рис. 3 можно выделить три характерных участка общей зависимости параметров образца от напряжения источника.

1. Область I плавного уменьшения сопротивления образца (от 0 до точки 5, которая соответствует напряжению источника ~500 В). В данной области напряжение на образце по порядку величины "отслеживает" напряжение источника, но эффективное сопротивление образца нелинейно зависит от приложенного напряжения. Характер этой зависимости может меняться согласно величине и скорости изменения напряжения вследствие отчетливо наблюдаемых релаксационных явлений.

[3] Было однозначно установлено, что возврат в нормальное состояние можно реализовать посредством быстрого охлаждения образца до температур порядка температуры жидкого азота, причем переход в исходное состояние при охлаждении образца носил опять-таки "гарантированный" неотвратимый характер; однако подробное изложение исследований температурных зависимостей электрофизических параметров выходит за рамки данной работы.

2. Область II перехода в СВП или область "мягкого" пробоя, в которой сопротивление образца становится существенно меньше балластного сопротивления и напряжение на образце падает, поскольку приложенное к ячейке напряжение источника практически полностью "садится" на балластном сопротивлении.

3. Область III СВП, в которой могут наблюдаться сильные флуктуации напряжения на образце, или "запробойная" область, где при определенных условиях могла возникать устойчивая релаксационная генерация с частотой, зависящей от уровня превышения прикладываемого напряжения над пороговым.

Как отмечалось выше, образец мог находиться в СВП достаточно длительное время. Кроме того, возврат в исходное состояние мог происходить практически без задержки, как только напряжение на образце падало до значений, близких к нулю, так что исходные характеристики могли восстанавливаться именно на перепаде напряжения. При этом полимерная пленка в измерительной ячейке выступала как простейший релаксационный генератор – аналог генератора на лавинном транзисторе. В частности, выбирая балластное сопротивление R2 достаточно большим, можно задавать на источнике напряжение как ниже, так и выше пробойного, проходить точку пробоя многократно и воспроизводимо (рис. 3). В зоне выше порога перехода в СВП при соответствующем выборе R2 устойчиво наблюдается генерация со следующим циклом: переход в СВП–падение напряжения на образце практически до нуля при возрастании падения напряжения на R2–в отсутствие приложенного поля переход в исходное состояние с высоким сопротивлением–повышение напряжения на образце до перехода в проводящее состояние–снова переход в СВП. Частота этой генерации определяется постоянной времени заряда/разряда емкости, образованной электродами измерительной ячейки и сопротивлением образца в СВП, а также избыточным напряжением над порогом перехода пленки в СВП. В таком генераторе при повышении напряжения частота релаксационных колебаний увеличивается. Возникающие релаксационные колебания напряжения приводили к формированию достаточно громкого звукового сигнала, вполне различимого на слух, частота которого возрастала с увеличением прикладываемого напряжения. Как было установлено экспериментально, источник звука в данных условиях был локализован в полимерной пленке образца, однако механизм достаточно громкого "звучания" не является тривиальным, поскольку пленка зажата между электродами и совершать колебания по типу мембраны репродуктора или наушника не может.

Для иллюстрации "до-" и "над-" порогового поведения полимерного образца измерения напряжения на образце в процессе последовательных сканирований внешнего напряжения на ячейке от 0 до 2.5 кВ осуществляли цифровым осциллографом. Характерные осциллограммы напряжения на ПВХ-пленке при нескольких последовательных циклах программного сканирования напряжения источника приведены на рис. 4.

Выбор длительности записи и временного разрешения связан с желанием отследить несколько циклов программного сканирования напряжения источника. Такое временное разрешение не позволяет детально отследить по времени циклические колебания напряжения на образце, которые отчетливо видны при более высоком временном разрешении. Перепады напряжения на образце в процессе генерации реализуются в диапазоне от 0 В до порогового напряжения $U_{пор}$, причем форма колебаний далека от синусоидальной и характеризуется случайными сбоями генерации вследствие задержки возврата образца из СВП в непроводящее состояние. В частности, на рис. 4 на втором фрагменте осциллограммы видно, что переход в СВП реализуется многократно и обратимо в области "высоких" приложенных напряжений, однако на шестом цикле сканирования наблюдается переход в СВП, время жизни которого существенно больше временных масштабов сканирования.

Для объяснения описанных явлений можно привлечь простую качественную модель проводимости пластифицированного ПВХ, развитую в работе [9], согласно которой в объеме пластиката существуют зоны (молекулярные кластеры) более высокой проводимости, а на краях тонких изолирующих областей скапливается заряд, пропорциональный приложенному внешнему полю. В данном случае эту простую модель можно привлечь для качественного объяснения процесса генерации звуковых колебаний низкой частоты в плотно зажатой между двумя электродами полимерной пленке. Так, в рамках рассматриваемой модели локальные области повышенного давления создаются за счет силы притяжения между обкладками заряженных "микроконденсаторов", а при резком снятии напряжения при переходе в СВП происходит одновременная разгрузка точечных по сравнению с длиной волны звука зон повышенного давления и возникает отчетливо слышимая волна низкой частоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на качественном и количественном уровне исследованы аномалии электропроводности полимерных пластифицированных относительно "толстых" (20–100 мкм) прозрачных ПВХ-пленок при напряженности поля как выше, так и значительно ниже порога пробоя. Для таких пленок впервые обнаружены спонтан-

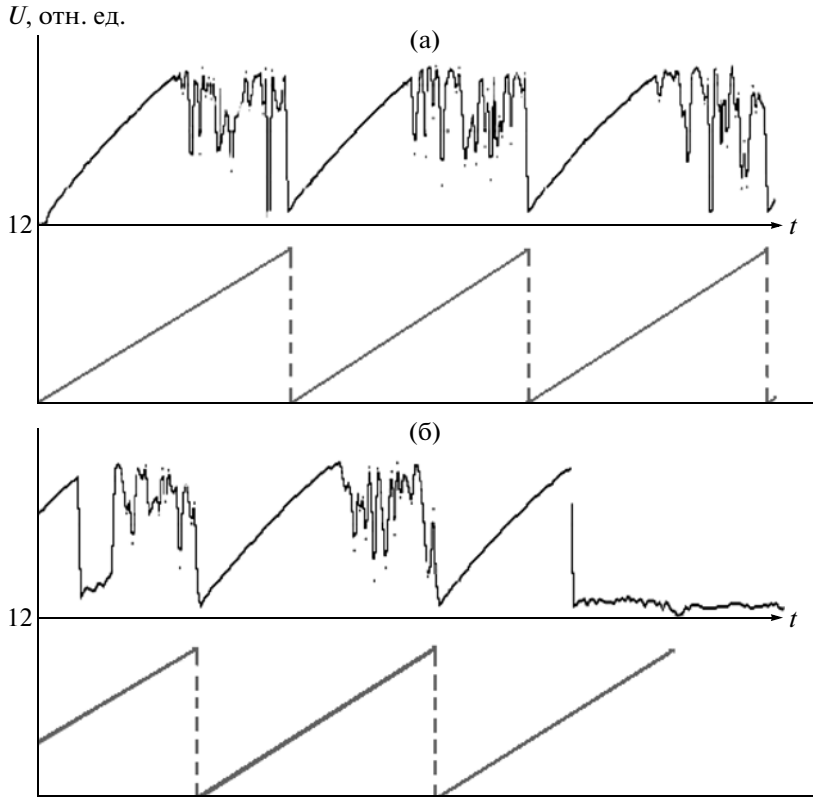


Рис. 4. Последовательные осциллограммы напряжения на образце в циклах сканирования напряжения, приложенного к измерительной ячейке (пилообразные импульсы показаны в нижней части рисунков).

ные обратимые переходы между двумя состояниями, отличающимися по проводимости на четыре порядка и более.

В ходе экспериментов установлено наличие эффекта "памяти", т.е. сохранения СВП при снятии внешнего поля, а также обратимый и вероятностный характер переходов в СВП и обратно. Идентичность указанных явлений, возникающих при "мягком" пробое (при высоких напряжениях) и при низковольтных переходах в СВП, а также близость соответствующих значений сопротивлений образцов позволяют сделать предположение об идентичности состояний высокой проводимости. Таким образом, зарегистрированные в работе переходы при небольшом напряжении в СВП по аналогии могут быть названы "статистическим мягким низковольтным пробоем".

Полученные нами результаты ставят знак равенства между переходом в СВП и "мягким" пробоем, т.е. фактически любой пробой начинается с перехода в СВП. Если же ток в цепи велик и энергии выделяется достаточно, то имеет место обычный пробой, т.е. происходят необратимые процессы разложения полимера с образованием каверн, трещин и т.д. И обратимость процессов радикально разрушается.

Обнаружено также, что при превышении некоторого порога в исследуемом образце возбуждается непрерывная последовательность переходов в СВП и обратно, что приводит к возбуждению релаксационных колебаний в измерительной схеме, частота которых пропорциональна прикладываемому напряжению. Генерация может внезапно прерываться с "зависанием" образца в СВП.

Обнаружено, что любой из исследованных пластикатов можно детерминировано перевести в СВП увеличением напряженности поля в образце до порога пробоя, т.е. уровня порядка 10 В/мкм.

Очевидно, что описанные выше "аномалии" проводимости образцов пластикатов ПВХ существенно ограничивают применимость понятий сопротивление образца и, особенно, удельное сопротивление, которые предполагают справедливость линейного закона Ома. В описываемых экспериментах с ПВХ-пластикатами однозначно показано, что вследствие сильной нелинейности и возможных спонтанных переходов в СВП эффективное измеряемое по ГОСТу сопротивление образца может быть достоверно измерено лишь с точностью не более трех-четырех порядков. Действительно, поскольку по ГОСТу [4] рекомендуется применять напряжение 100 В, а толщина

пленки не оговаривается, можно при использовании пленки толщиной 10 мкм попасть в область частых переключений образца в СВП или даже генерации, что значительно снизит реальную точность измерений. Еще меньше смысла в расчетах удельной объемной проводимости (или сопротивления), поскольку вследствие сильной нелинейности, наблюдаемой даже в области небольшого напряжения, сопротивление образца существенно нелинейно зависит от толщины образца и от приложенного напряжения, что естественно противоречит закону Ома. Тем не менее на основании полученных результатов можно предложить изменения/дополнения к ГОСТу с целью существенного повышения точности измерения сопротивления образца и получения оценок удельного сопротивления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008.
2. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 2.
3. *Уилки Ч.* Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007.
4. ГОСТ 50499-93 (ASTM D257-07).
5. *Лачинов А.Н., Воробьева Н.В.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
6. *Yang Y., Ouyang J., Ma L., Tseng R.J.-H., Chu Ch.-W.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1001.
7. *Scott J.C., Bozano L.D.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1452.
8. *Ванников А. В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
9. *Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 19. С. 100.
10. *Шкловский Б.И., Эфрос А.П.* // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. С. 401.
11. *Крыштоб В.И.* Пат. 5.576.383 США. 1996.
12. *Скалдин О.А., Селезнева О.А.*// Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 1. С. 31.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 747–776

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЬНЫЕ ГРУППЫ[1]

© 2011 г. А. Л. Русанов, Н. М. Беломоина

Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Проанализированы основные достижения в области синтеза ароматических конденсационных мономеров и полимеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы. Рассмотрены два основных способа введения таких группировок в макромолекулы – синтез полимеров с α-дикетонными группами (полибензилов) и их последующие полимераналогичные превращения под действием *о*-фенилендиамина и его производных, а также синтез указанных полимеров различных классов на основе мономеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы. Особое внимание уделено свойствам полученных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

"Кардовые" полимеры – системы, содержащие структурные звенья, в которых по меньшей мере один атом входит как в основную макромолекулярную цепь, так и в боковую группу, – широко исследовавшиеся в 60–80-х годах XX века [1–3], не потеряли своей актуальности и в настоящее время, о чем свидетельствует ряд публикаций, посвященных этой области химии полимеров [4–24]. Отличительной особенностью "кардовых" полимеров является сочетание растворимости с высокой температурой стеклования [1–24]. В ряду различных "кардовых" группировок наиболее привлекательными представляются фрагменты, термостойкость которых сопоставима (или превосходит) с термостойкостью фрагментов, составляющих основные цепи макромолекул.

Большинство известных "кардовых" группировок содержат один общий атом, входящий как в основные цепи макромолекул, так и в заместители. К числу немногих исключений из этого положения относится хиноксал-2,3-диильные группы, структура которых предполагает наличие двух атомов углерода в основном звене макромолекул и в боковых группировках.

Хиноксалиновые циклы зарекомендовали себя как прекрасные "строительные блоки" для конструирования полимеров с высокими эксплуатационными характеристиками, поскольку они отличаются высокой термо- и хемостойкостью [25–31]. Недостатками наиболее распространенных полимеров этого типа (полифенилхиноксалинов), получаемых взаимодействием *бис*-(*о*-фенилендиаминов) с *бис*-(α-дикетонами) [25–31], являются малая доступность и высокая стоимость исходных соединений. Альтернативный метод синтеза хиноксалинсодержащих полимеров, основанный на реакции нуклеофильного ароматического замещения с использованием фенилхиноксалинсодержащих мономеров типа АБ [32–38], имеет существенные структурные ограничения и не всегда приводит к получению высокомолекулярных продуктов. В связи с этим синтез сравнительно доступных полимеров с "кардовыми" хиноксал-2,3-диильными группами представляется интересной альтернативой перечисленным выше методам синтеза хиноксалинсодержащих полимеров.

Поскольку хиноксал-2,3-диильный цикл образуется в результате взаимодействия дизамещенных α-дикетонов с замещенными и незамещенными *о*-фенилендиаминами, полимеры с хиноксал-2,3-диильными циклами могут быть получены как путем полимераналогичных превращений полибензилов, так и поликонденсацией с использованием мономеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы.

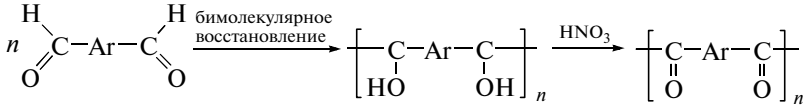
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00323).

E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

ПОЛИБЕНЗИЛЫ И ИХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИ(ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЫ)

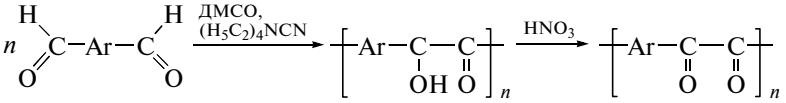
Полибензилы (т.е. полимеры, содержащие в основных цепях макромолекул 1,2-дифенил-α-дикетонные группы) относятся к сравнительно мало изученным полимерам, которые могут быть синтезированы с применением следующих методов.

1. Восстановление ароматических диальдегидов до поли[арилен-*бис*-(оксиметиленов)] с последующим окислением полимеров до полибензилов [39] в соответствии со схемой



(1)

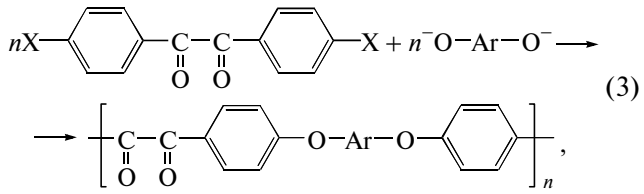
2. Полимеризация ароматических диальдегидов в полибензоины с последующим окислением этих полимеров до полибензилов:



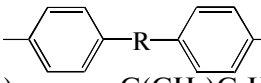
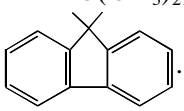
(2)

В качестве исходных соединений в работах [39] и [40] использовали изофталевый и терефталевый диальдегиды. В первом случае были синтезированы низкомолекулярные полибензилы, тогда как во втором – волокнистые материалы, что косвенно свидетельствует об образовании высокомолекулярных систем.

Более однозначные результаты получены при синтезе полибензилов с использованием реакции ароматического нуклеофильного замещения [41–48]:



(3)

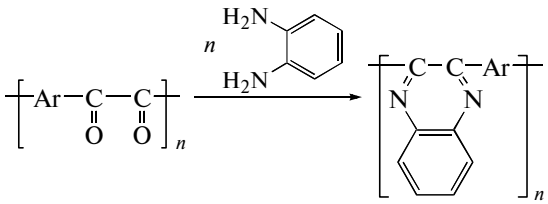
где X = Cl, F; Ar =  ;
R = $-C(CH_3)_2$, $-C(CF_3)_2$, $-C(CH_3)C_6H_5$,
 .

Электрофильными сомономерами в этих реакциях служили 4,4'-дихлорбензил [42, 43] и 4,4'-дифторбензил [44–48].

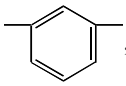
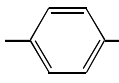
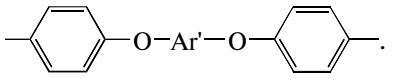
α-Дикарбонильная группа является более эффективным активатором электрофильных мономеров по сравнению с карбонильной группой; тем не менее ни из 4,4'-дифторбензила [45–48], ни, тем более, из менее реакционноспособного 4,4'-дихлорбензила [42, 43] получить сверхвысокомолекулярные продукты не удалось. Вероятно, это связано с некопланарным расположением α-дикетонных групп, уменьшающим эффективность их влияния на галоиды [42, 43]. Некоторые характеристики синтезированных полиэфиробензилов, растворимых в хлороформе и ТГФ, приведены в табл. 1.

Наряду с простейшими дигалоидами для синтеза полиэфиробензилов были использованы и более сложные соединения [49–53], содержащие в молекулах по меньшей мере две α-дикарбонильные группы, либо α-дикарбонильные группы в сочетании с другими электроноакцепторными "мостиковыми" группами.

Обработкой α-дикетонных групп в полибензилах [39, 40] и полиэфиробензилах [43] *о*-фенилендиамином синтезированы поли(ариленхиноксал-2,3-диил)ы и поли(эфирохиноксал-2,3-диил)ы [39, 40]:

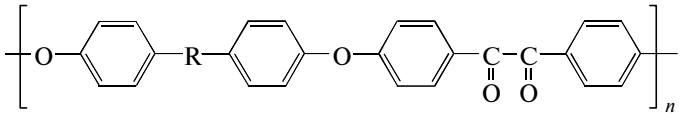


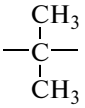
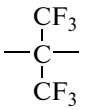
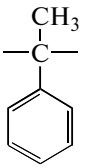
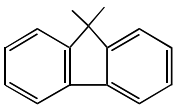
(4)

Здесь –Ar– =  ,  ,
 .

Замена части *о*-фенилендиамина на 3,3'-диаминобензидин [39] или 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид [43] приводила к образованию "сшитых" полимеров.

Таблица 1. Свойства полиэфиробензилов общей формулы [46]

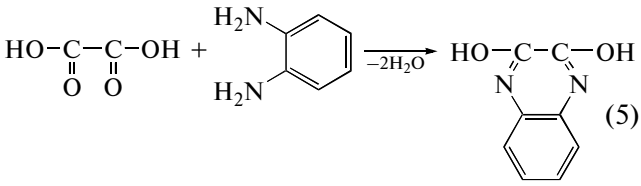


–R	Условия синтеза			$\eta_{лог}$, дл/г	T_c, °C	$T_{5\%}$, °C (ТГА, азот)
	растворитель	T, °C	время, ч			
	ДМАА	155	15.0	0.33	157	515
	МП	160–170	6.0	0.43	–	–
	Сульфолан	155	5.0	0.58	–	–
	ДМАА	155	5.0	0.34	162	548
	МП	160–170	6.0	<0.2	–	–
	Сульфолан	155	5.0	0.57	–	–
	Сульфолан	155	4.5	0.54	177	498
	ДМАА	140	5.0	0.31	242	521
	МП	160–170	6.0	<0.2	–	–
	Сульфолан	155	4.5	0.65	–	–

Превращение α-дикетонных групп в хиноксал-2,3-диильные сопровождается значительным увеличением тепло- и термостойкости полимеров [43]. Однако проблемы, связанные с получением высокомолекулярных продуктов и количественным превращением α-дикетонных групп в хиноксал-2,3-диильные в реакциях полимераналогичных превращений, предопределили все возрастающий интерес исследователей к синтезу ароматических гетероцепных и гетероциклических конденсационных полимеров с использованием мономеров с хиноксал-2,3-диильными группами.

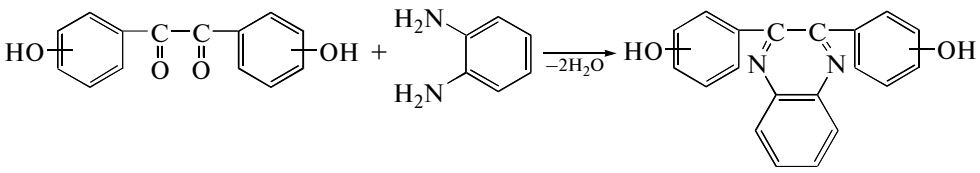
КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Одними из простейших мономеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, являются соответствующие бисфенолы [54–58]. В частности, 2,3-диоксихиноксалин был получен взаимодействием щавелевой кислоты с *о*-фенилендиамином в водной среде [54]:



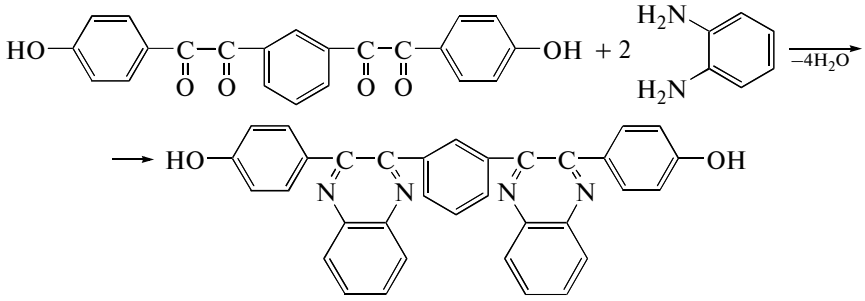
(5)

Бисфенолы более сложного строения – 2,3-*бис*-(4-оксифенил)хиноксалин [55–57] и 2,3-*бис*-(3-оксифенил)хиноксалин [57] – были синтезированы взаимодействием 4,4'-диоксибензила и 3,3'-диоксибензила с *о*-фенилендиамином следующим образом:



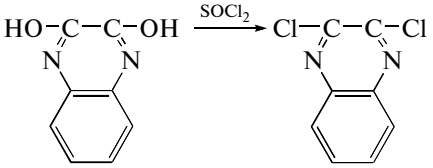
(6)

Наконец, бисфенол, содержащий две хиноксал-2,3-диильные группы, – 1,3-*бис*-[2-хиноксалил-3-(4-оксифенил)]бензол – был получен взаимодействием 1,3-*бис*-(4-оксифенилглиоксалил)бензола с двукратным мольным количеством *о*-фенилендиамина в соответствии со схемой



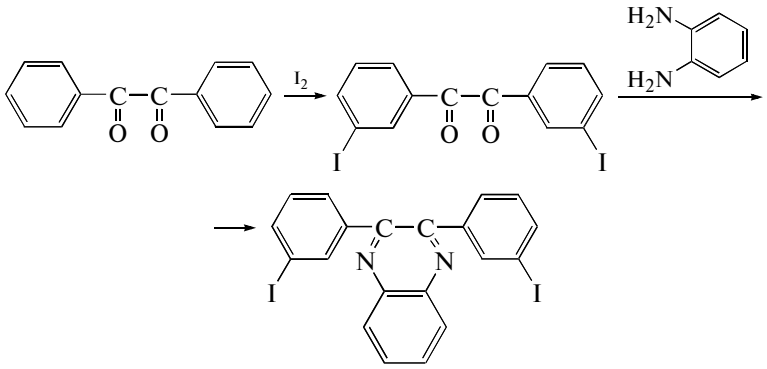
(7)

В ряду дигалоидароматических соединений с хиноксал-2,3-диильными группами простейшим является 2,3-дихлорхиноксалин – продукт обработки 2,3-диоксихиноксалина тионилхлоридом [54]



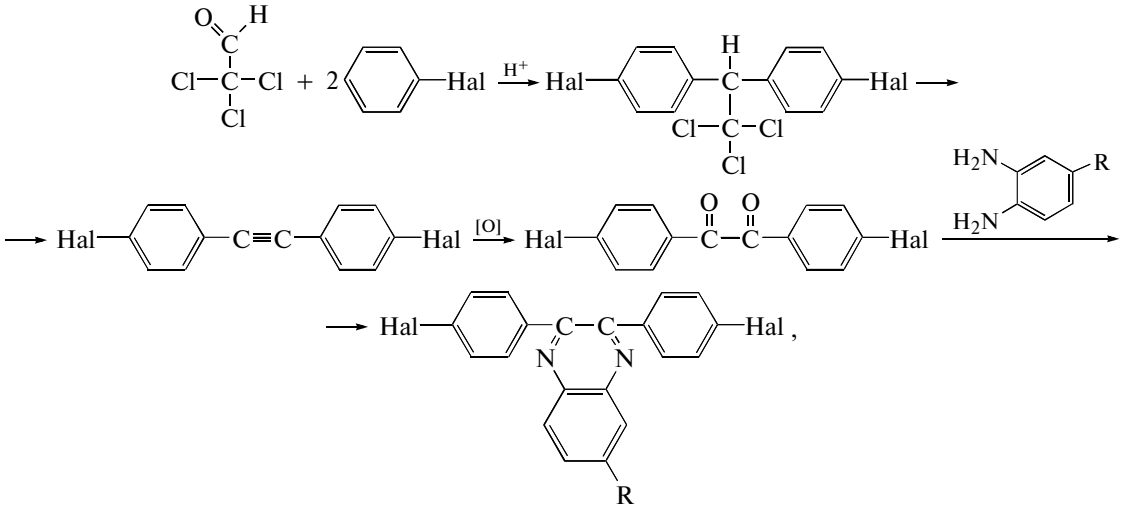
(8)

Йодированием бензила с последующей обработкой 3,3'-дийодбензила *о*-фенилендиамином был получен 2,3-ди(3-йодфенил)хиноксалин [59]



(9)

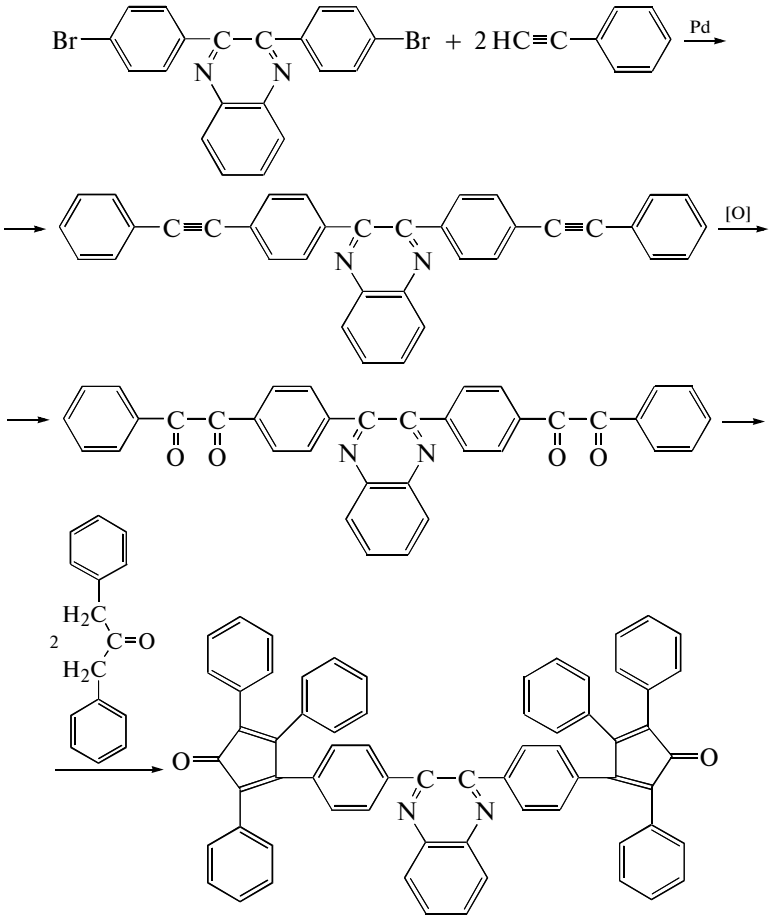
Ряд дигалоидароматических соединений, содержащих хиноксал-2,3-диильные циклы, синтезирован в результате ряда последовательных превращений продуктов взаимодействия хлораля с галоидароматическими соединениями [58, 60–63]:



(10)

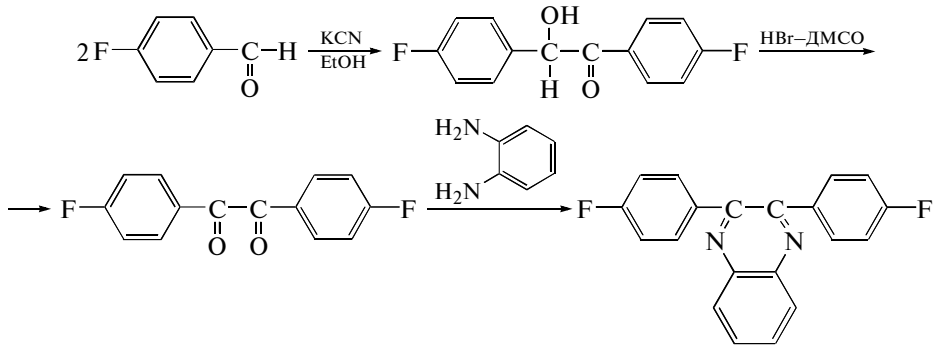
где –Hal = –Cl, –Br; –R = –H, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$.

2,3-*Бис*-(4-бромфенил)хиноксалин был введен в реакцию Pd-катализируемого кросс-сочетания [64–66] с двукратным мольным количеством фенилацетилена [67]; дальнейшее окисление связей –C≡C– полученного таким образом 2,3-*бис*-[(*п*-фенилен)фенилацетилен]хиноксалина приводило к образованию 2,3-*бис*-[(*п*-фенилен)фенилглиоксалил]хиноксалина [68], который далее превращали в фенилированный бис(циклопентадиенон) [69, 70]:



(11)

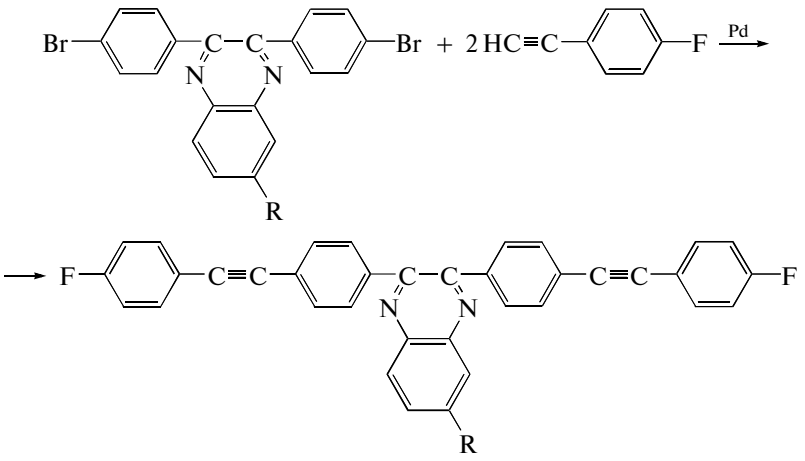
2,3-*Бис*-(4-фторфенил)хиноксалин был получен в результате трехстадийного процесса [45], включающего синтез 4,4'-дифторбензила из 4-фторбензальдегида [71] с последующим окислением продукта реакции HBr–ДМСО [72] и взаимодействием 4,4'-дифторбензила с *о*-фенилендиамином [73]:



(12)

Более сложные дифторароматические соединения, содержащие центральные хиноксал-2,3-диильные группы, были получены взаимодействием 2,3-*бис*-(4-бромфенил)хи-

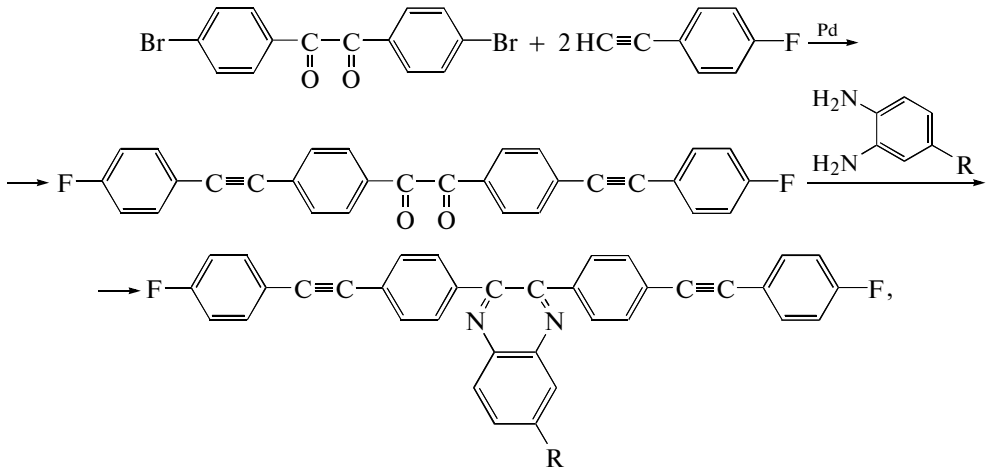
ноксалин с двукратным мольным количеством *n*-фторфенилацетилена [74] с использованием реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания [64–66]:



(13)

Здесь –R = –H, .

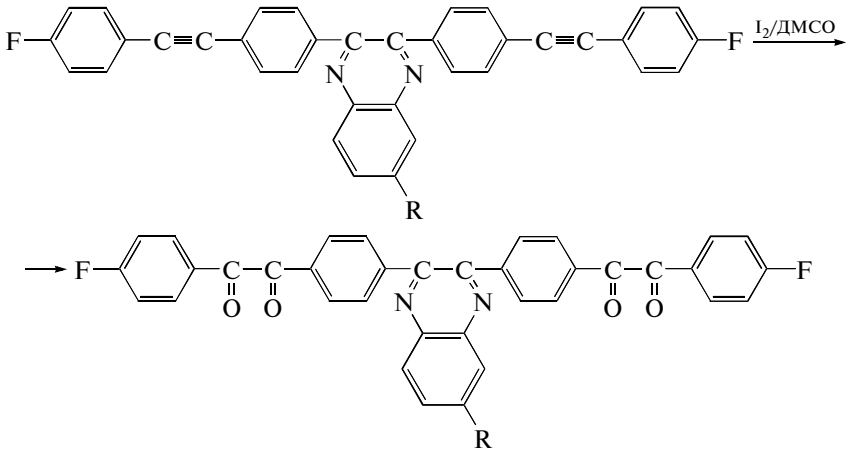
Низкая активность дибромидов, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, обусловлена слабо выраженными электроакцепторными свойствами указанных гетероциклов [75], поэтому предпочтительнее использовать для синтеза целевых соединений альтернативный путь, основанный на взаимодействии 4,4'-дибромбензила с двукратным мольным количеством *n*-фторфенилацетилена [76] и дальнейшей обработке центральных α-дикетонных групп *o*-фенилендиамином или 3,4-диаминобензойной кислотой:



(14)

где –R = –H или .

Последующее окисление полученных *бис*-(*n*-фторэтинильных) соединений приводило к образованию *бис*-(*n*-фторбензилов) [77]



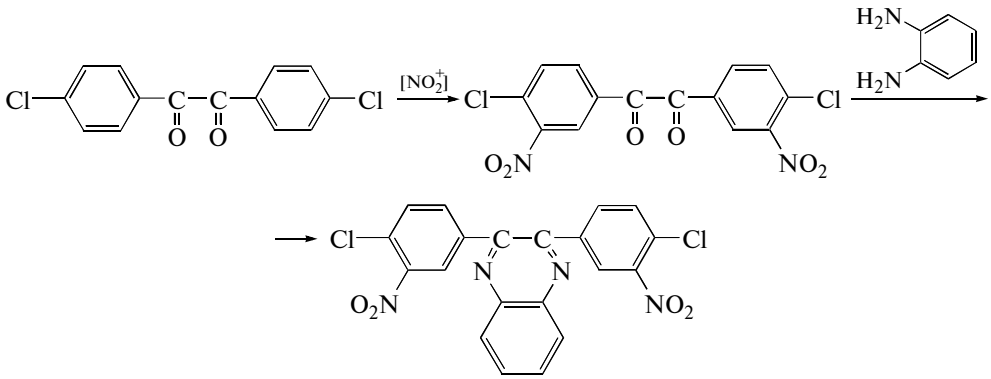
(15)

(–R = –H или $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$).

Оценка реакционной способности дифторароматических соединений, синтезированных согласно схемам (12)–(15), с применением квантово-химических расчетов и спектроскопии ЯМР ^{19}F показало, что наибольшую электрофильную реакционную способность имеют дифторсоединения, в *пара*-положениях к которым содержатся α-дикарбонильные группы [78].

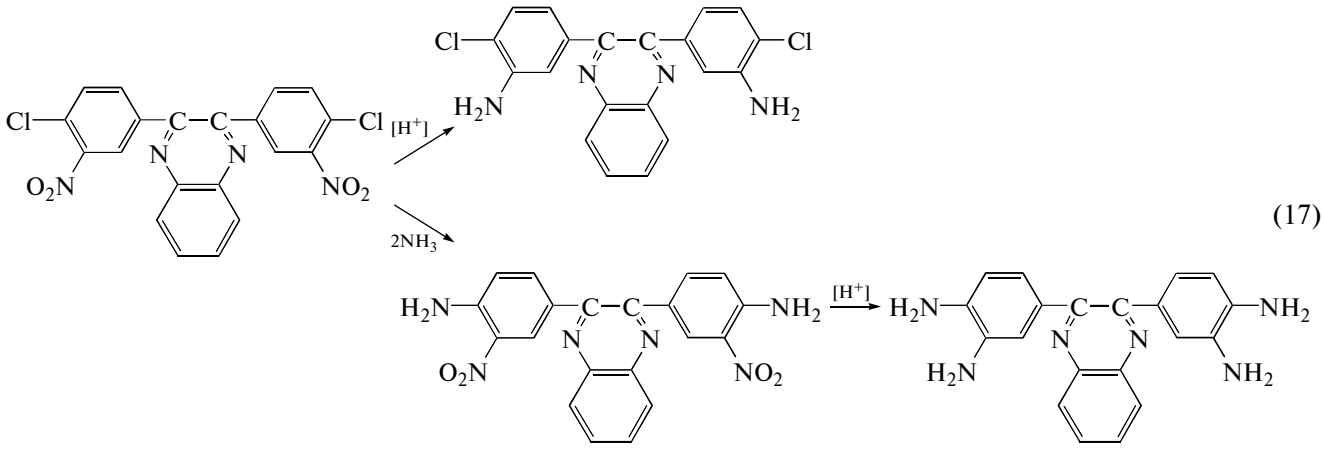
Соединения данного ряда можно рассматривать и как активированные дифторароматические соединения, и как *бис*-(α-дикетоны), содержащие терминальные атомы фтора.

Невысокая электрофильная реакционная способность дигалоидароматических соединений, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, обусловленная низкими положительными зарядами на атомах углерода, связанных с галоидами [46], определила интерес к синтезу активированных дигалоидароматических соединений этого ряда, что достигалось введением в положение 6 таких электроноакцепторных групп, как трифторметильная, бензоильная и фенилсульфоновая [79], либо введением нитрогрупп в *орто*-положения к атомам галоида [60]:



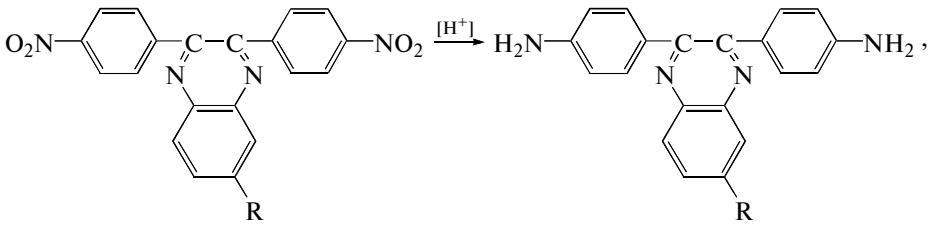
(16)

Восстановлением нитрогрупп в 2,3-*бис*-(3-нитро-4-хлорфенил)хиноксалине был синтезирован 2,3-*бис*-(3-амино-4-хлорфенил)хиноксалин, а аминированием – 2,3-*бис*-(3-нитро-4-аминофенил)хиноксалин [80], восстанавливаемый далее до 2,3-*бис*-(3,4-диаминофенил)хиноксалина [60]:



(17)

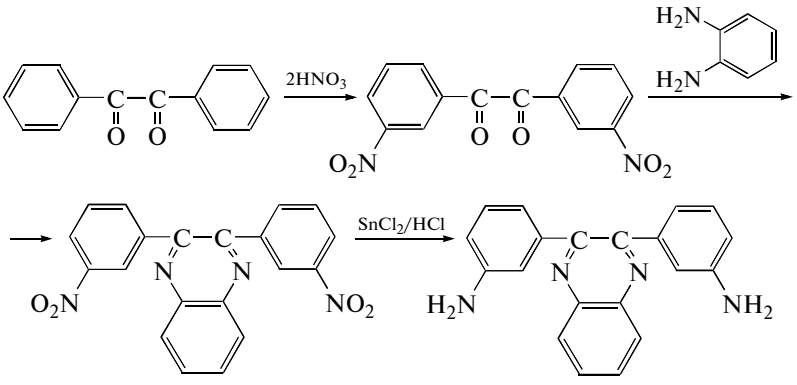
Ароматические диамины, содержащие хиноксал-2,3-диильные и 6-метилхиноксал-2,3-диильные группы [81], получены восстановлением соответствующих динитросоединений [82]:



(18)

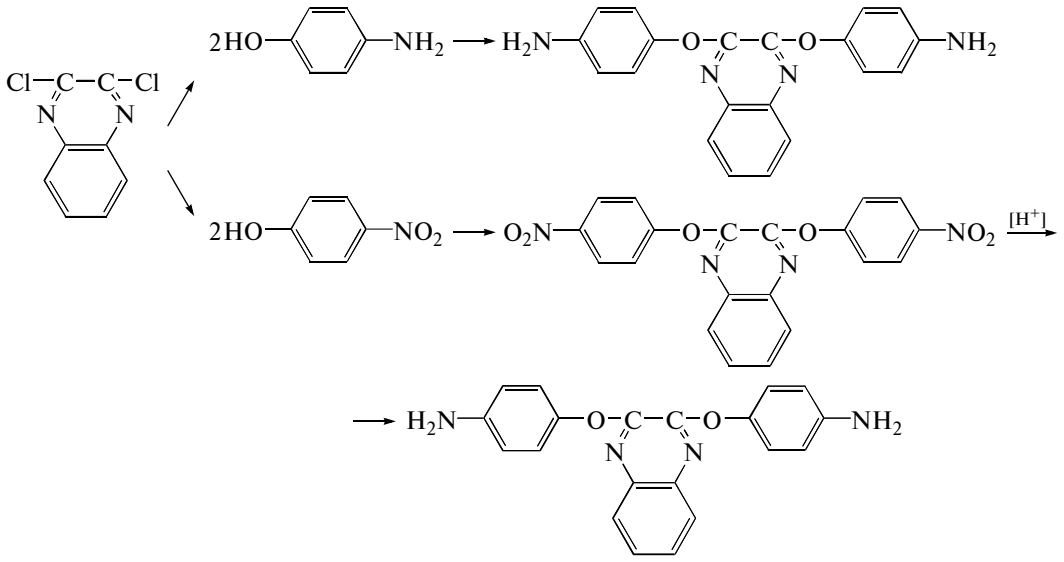
где $-R = -H, -CH_3$.

Изомерные диамины, и в частности, 2,3-ди(3-аминофенил)хиноксалин, синтезированы нитрованием бензила, последующей обработкой 3,3'-динитробензила *о*-фенилендиамином и восстановлением образовавшегося 2,3-ди(3-нитрофенил)хиноксалина хлоридом олова с соляной кислотой [83]:



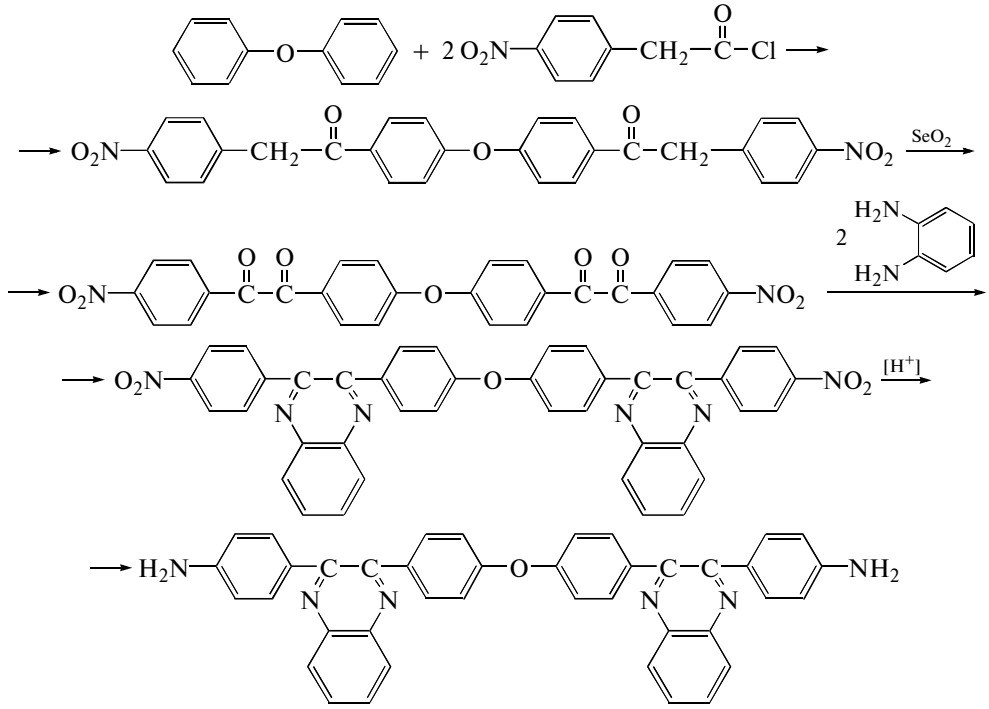
(19)

Ароматические диамины, содержащие хиноксал-2,3-диильные группы, были получены и другими методами. В частности, 2,3-дихлорхиноксалин обрабатывали или двукратным мольным количеством *п*-нитрофенола с последующим восстановлением динитропродукта, или непосредственно двукратным мольным количеством *п*-аминофенола [54]:



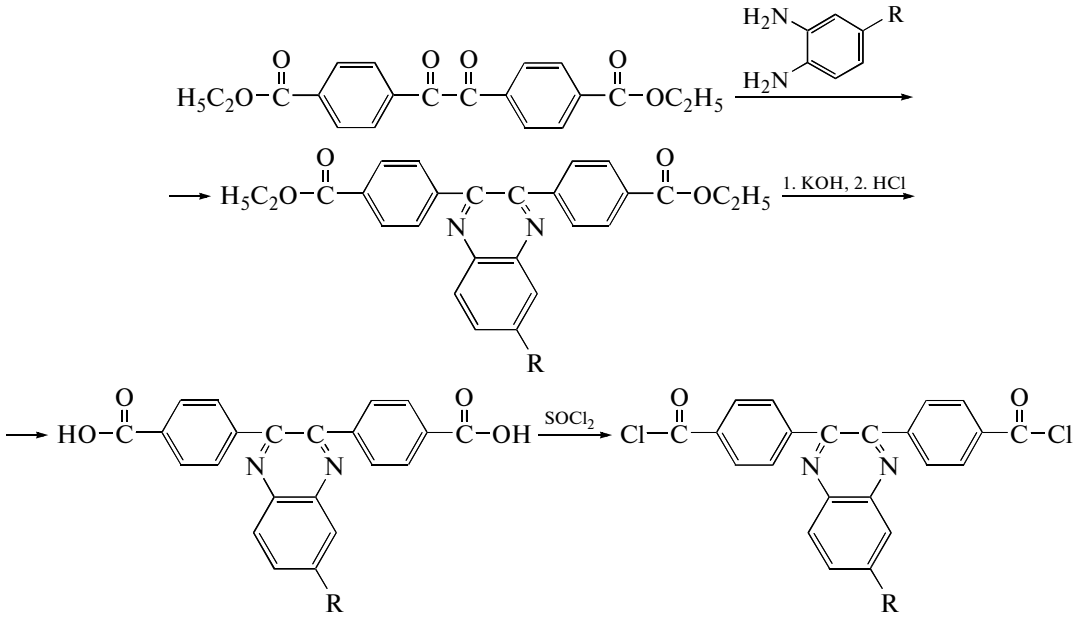
(20)

Ароматический диамин, содержащий в молекуле два хиноксал-2,3-диильных фрагмента, 4,4'-*бис*-[хиноксал-2-(*n*-аминофенил)-3-ил]дифенилоксид, был синтезирован в соответствии со схемой [84–86]



(21)

Дихлорангидриды 2,3-*бис*-(*n*-карбоксифенил)хиноксалина и 2,3-*бис*-(*n*-карбоксифенил)-6-метилхиноксалина были получены [87, 88] следующим образом:



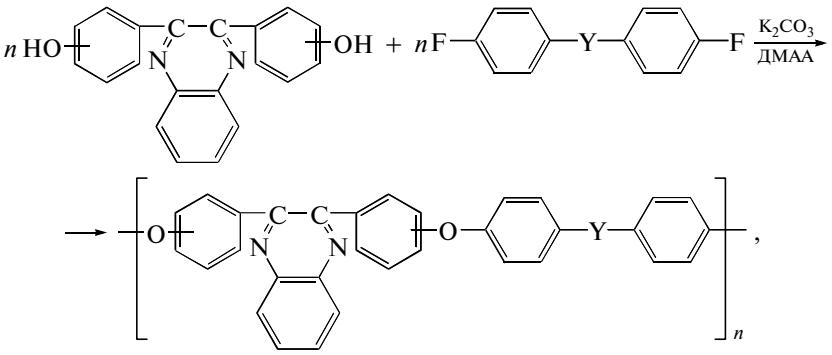
(22)

(–R = –H, $–CH_3$).

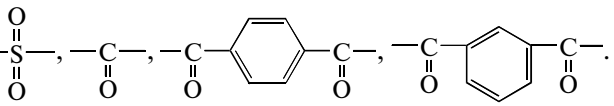
КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В ряду полимеров на основе 2,3-*бис*-(*n*-оксифенил)хиноксалинов и 2,3-*бис*-(*n*-галоидфенил)хиноксалинов наибольший интерес представляют простые ароматические полиэфиры (**ПАПЭ**), получаемые реакцией ароматического нуклеофильного замещения [41, 58, 89].

Взаимодействием изомерных 2,3-*бис*-(оксифенил)хиноксалинов с дифторароматическими соединениями в апротонных растворителях с применением K_2CO_3 в качестве акцептора были синтезированы высокомолекулярные ПАПЭ [57]:



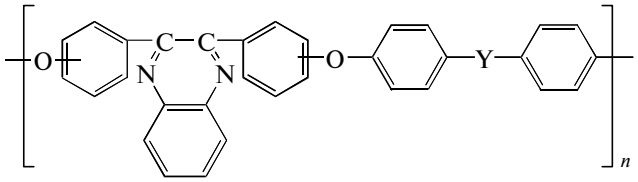
(23)

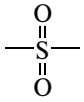
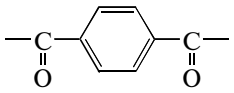
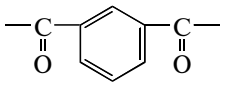
где –Y– =  .

Некоторые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Синтез всех ПАПЭ, проведенный согласно схеме (23), был осуществлен в ДМАА; в процессе образования полимеры выделялись из растворов, что препятствовало достижению высоких ММ, после чего они не растворялись в N-метилпирролидоне (**МП**), 1,2-дихлорбензоле, сульфолане, дифенилсульфоне и 3-метиланизоле, но растворялись в *м*-крезоле. Из их растворов в *м*-крезоле были отлиты пленки с невысокими прочностными характеристиками. Температура стеклования

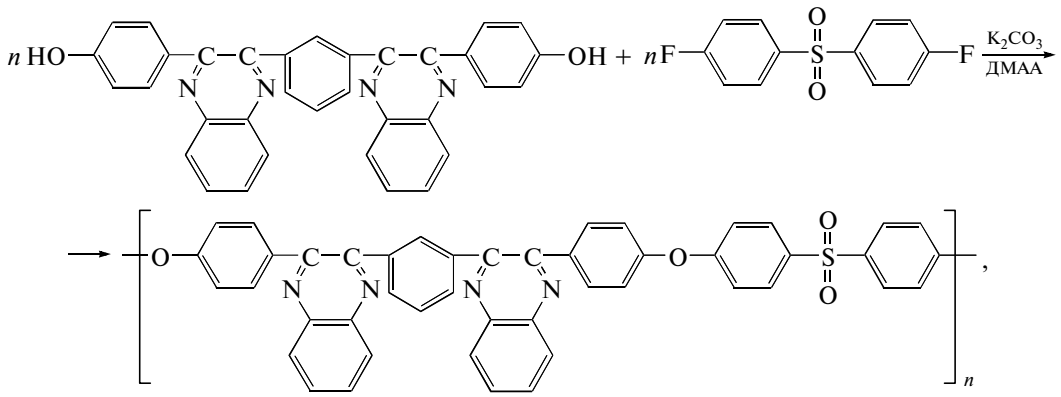
Таблица 2. Некоторые характеристики простых ароматических полиэфиров общей формулы [57]



Изомер	–Y–	$\eta_{лог}$, дл/г	$T_с/T_{пл}$, °C
4,4'-		0.54	240/–
4,4'-		0.58	209/–
4,4'-		0.83	208/365
4,4'-		0.50	179/–
3,3'-		0.52	179/377

синтезированных полимеров находилась в пределах 179–240°C, а температура 5%-ной потери массы составляла ~480°C на воздухе и ~500°C в азоте.

Взаимодействием 1,3-*бис*-[2-хиноксалил-3-(4-оксифенил)]бензола с 4,4'-дифтордифенилсульфоном, осуществленным по схеме

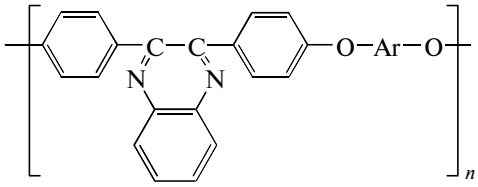


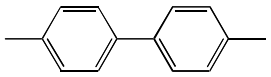
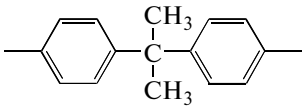
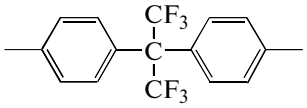
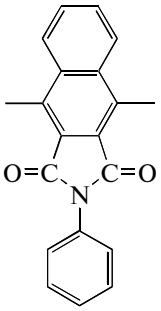
(24)

был получен полимер с невысокой вязкостью раствора ($\eta_{лог}$ = 0.25 дл/г), температурой стеклования 235°C и температурой плавления 388°C [58].

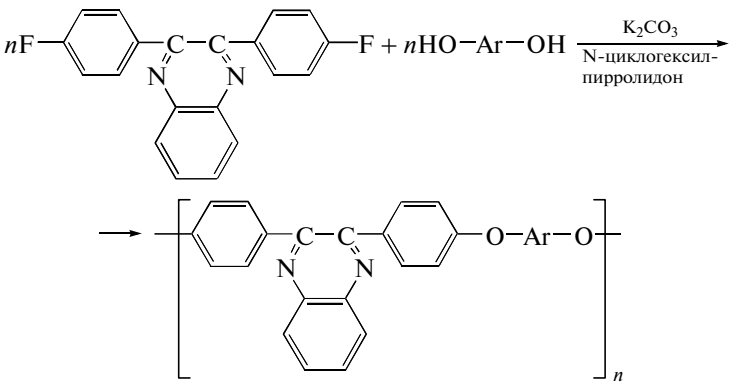
Поскольку в ряду дигалоидароматических мономеров, используемых в реакциях ароматического нуклеофильного замещения, наибольшей электрофильной реакционной способностью обладают дифторароматические соединения [41, 90, 91], основное внимание в ряду 2,3-*бис*-(*n*-галоид-

Таблица 3. Некоторые характеристики простых ароматических полиэфиров общей формулы [64]

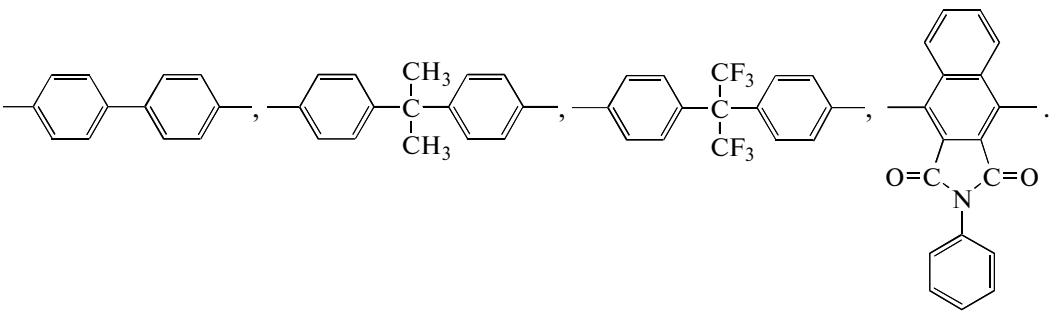


–Ar–	$\eta_{лог}$, (МП, 60°C), дл/г	T_c, °C	$T_{10\%}$, °C (ТГА)		Растворимость
			азот	воздух	
	0.49	209	558	569	ТХЭ, МП
	0.13	–	511	523	$CHCl_3$
	0.23	174	507	491	$CHCl_3$
	0.60	280	549	544	ТХЭ, МП

фенил)хиноксалинов было уделено 2,3-*бис*-(4-фторфенил)хиноксалину, который использовали для поликонденсации с различными бисфенолами [57, 80, 92, 93]:



(25)

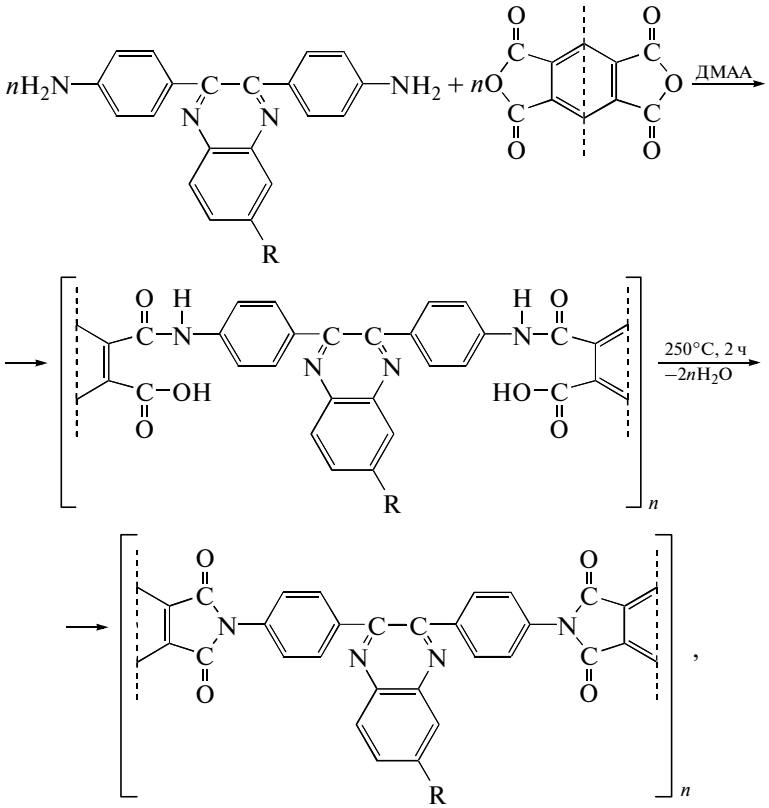
Здесь –Ar– = 

Полимеры с наиболее высокими значениями вязкости растворов были получены при проведении поликонденсации в N-циклогексилпирролидоне при 195°C. Температура стеклования полученных полимеров составляла 209–280°C, а температура 10%-ной потери массы на воздухе 544–569°C. Вследствие аморфности их структуры и наличия хиноксал-2,3-диильных групп даже полимер из 4,4'-диоксидифенила растворялся в МП и тетрахлорэтане (**ТХЭ**).

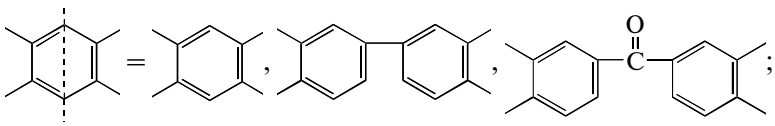
Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 3.

Попытки активации 2,3-*бис*-(4-фторфенил)хиноксалина путем введения в положение 6 электроноакцепторных заместителей (трифторметильного, бензоильного, фенилсульфонового) не привели к повышению вязкостных характеристик полимеров [80].

Ароматические диамины, содержащие хиноксал-2,3-диильные группы, использовали для синтеза ПИ и ПА. В частности, 2,3-*бис*-(4-аминофенил)хиноксалин и 2,3-*бис*-(4-аминофенил)-6-метилхиноксалин применяли для синтеза ПИ [94], осуществленного двустадийным методом [95–97]:

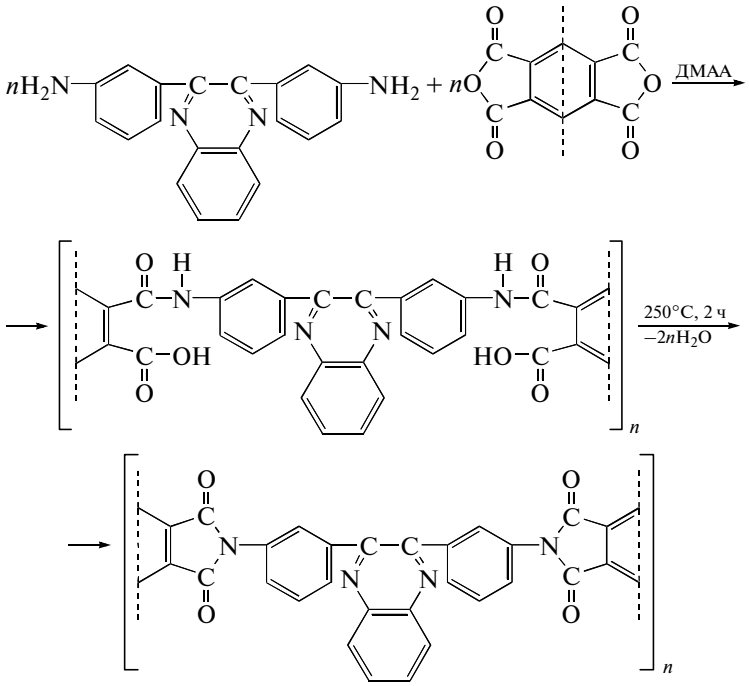


(26)

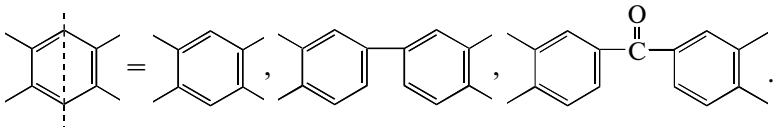
где  ; –R = –H, –CH_3.

Все синтезированные ПИ растворялись в концентрированной H_2SO_4, а их растворимость в HCOOH, МП, ДМФА, ДМАА, ДМСО, пиридине и *м*-крезоле зависела от природы заместителя –R и остатка тетракарбоновой кислоты. Температура стеклования ПИ лежит в интервале 319–380°C, а температура потери 5% массы наблюдается при 513–556°C. В целом введение хиноксал-2,3-диильных групп в ПИ повышает растворимость этих полимеров без снижения их термических характеристик [94].

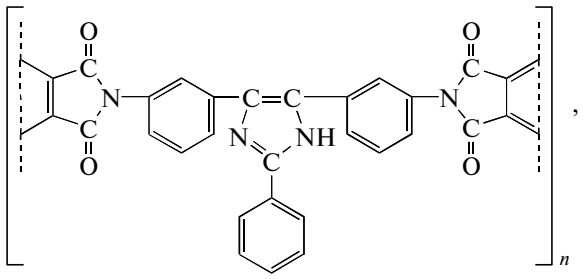
Полиимиды с еще лучшей растворимостью были получены при двустадийной поликонденсации диангидридов с 2,3-*бис*-(3-аминофенил)хиноксалином двустадийным методом [82, 95–97]:



(27)

Здесь  .

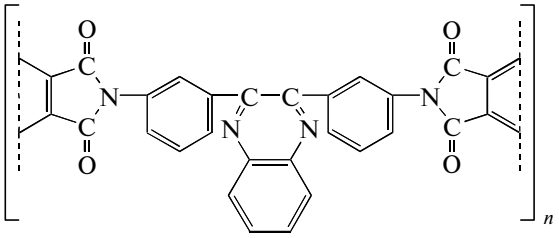
Все ПИ, синтезированные в соответствии со схемой (27), растворялись в концентрированной H_2SO_4 и *м*-крезоле, а растворимость в HCOOH, пиридине, МП, ДМАА, ГМФА зависела от природы остатка тетракарбоновой кислоты и не всегда определялась жесткостью их макромолекул. Вязкость растворов ПИ и их термические характеристики представлены в табл. 4. Температура стеклования рассматриваемых ПИ (263–298°C) несколько ниже температуры стеклования ПИ на основе 2-фенил-4,5-ди(3-аминофенил)имидазола [98]

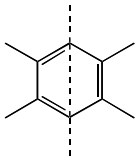
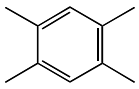
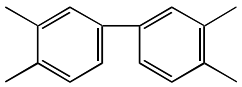
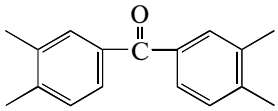


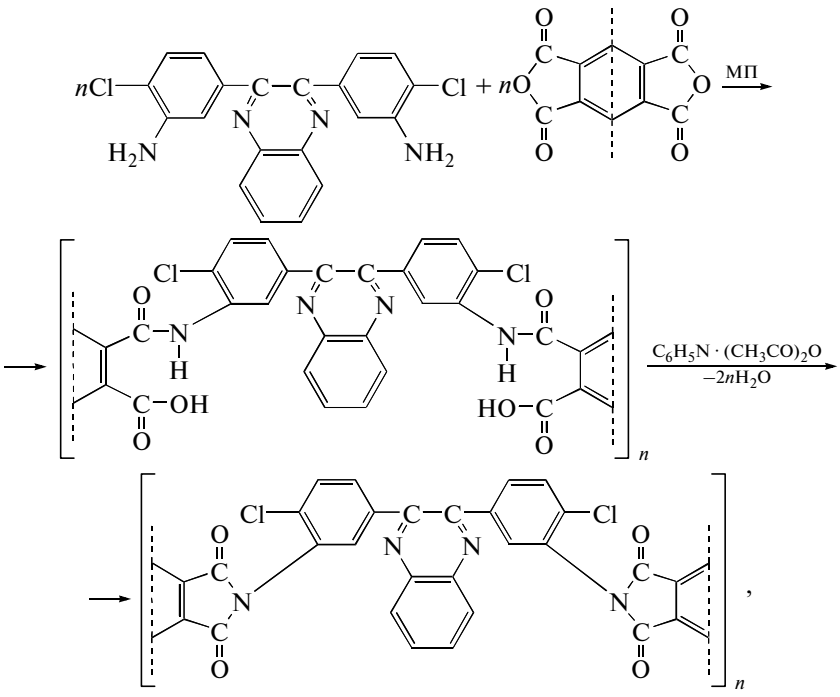
что обусловлено большей симметричностью и меньшей полярностью хиноксалинового цикла по сравнению с 2-фенилимидазольным [101].

При использовании для синтеза ПИ 2,3-*бис*-(3-амино-4-хлорфенил)хиноксалина были получены полимеры, сочетающие несимметричное строение макромолекул с наличием *орто*-заместителей (атомов хлора) и хиноксал-2,3-диильных групп [80]:

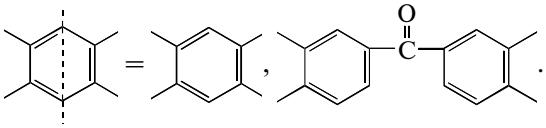
Таблица 4. Вязкость растворов и термические характеристики полиимидов общей формулы [83]



	$\eta^*_{лог}$, дл/г	T_c, °C (ДСК)	$T_{5\%}$, °C (динамический ТГА, N_2)	Остаток массы при 600°C, %
	0.28	298	550	77
	1.13	286	579	86
	0.89	263	566	84

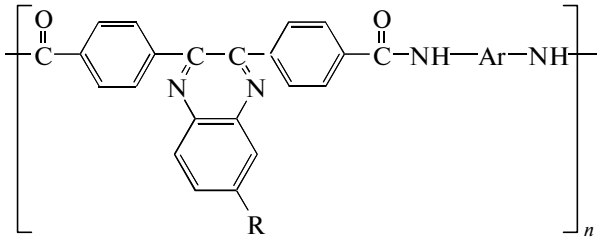


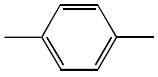
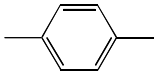
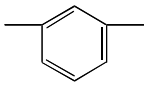
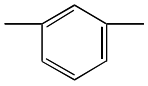
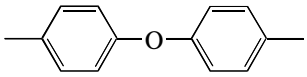
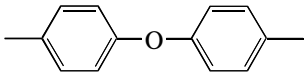
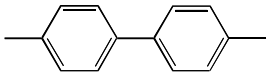
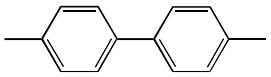
(28)

где  .

Синтезированные ПИ растворяются как в диполярных апротонных (МП, ДМАА, ДМФА, ДМСО) и фенольных (*м*-крезоле, ТХЭ:фенол) растворителях, так и в ТХЭ и $CHCl_3$. Высокая

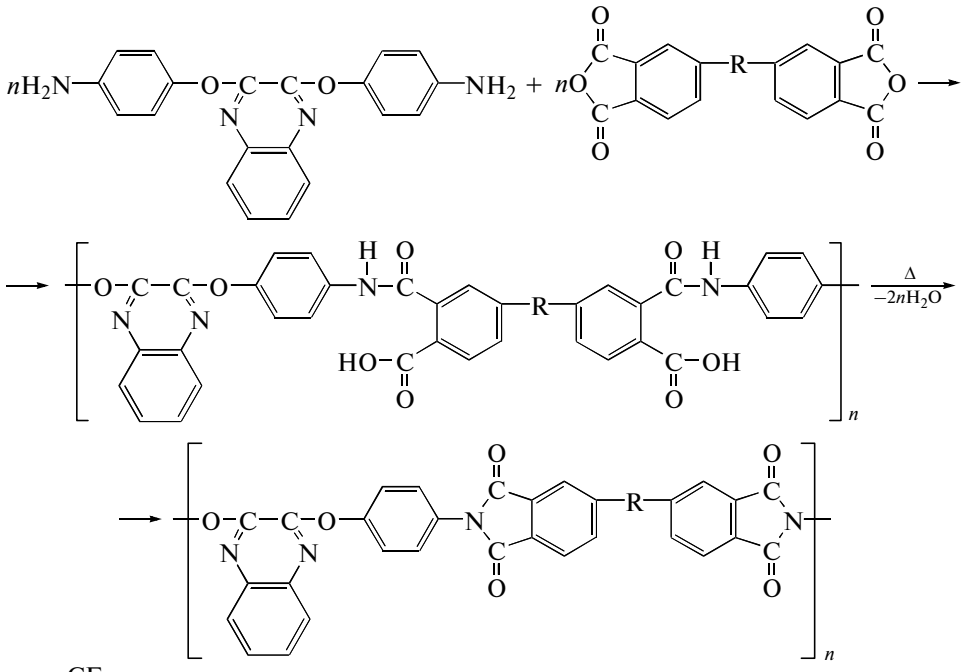
Таблица 5. Некоторые характеристики полиамидов общей формулы [87, 88]



–R	–Ar–	T_c, °C	$T_{5\%}$, °C (динамический ТГА)	Свойства пленок	
				σ, МПа	ε, %
–H		329	442	72.2	7.3
$-CH_3$		337	474	39.0	5.8
–H		298	463	44.7	3.8
$-CH_3$		308	468	–	–
–H		303	479	83.7	8.1
$-CH_3$		300	469	80.3	9.0
–H		322	486	67.1	9.1
$-CH_3$		348	489	120.1	9.2

растворимость ПИ связана с асимметричностью их макромолекул и наличием объемистых заместителей (атомов хлора, хиноксал-2,3-диильных групп), что, согласно работам [99–101], способствует улучшению растворимости. Температура размягчения синтезированных полимеров 270–300°C, а температура потери 10% исходной массы (ДТГА, воздух, ΔT = 4.5 град/мин) – 450–460°C [80].

Взаимодействием 2,3-*бис*-(4-аминофенокси)хиноксалина с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот были получены ПИ, содержащие хиноксал-2,3-диильные фрагменты [54]:

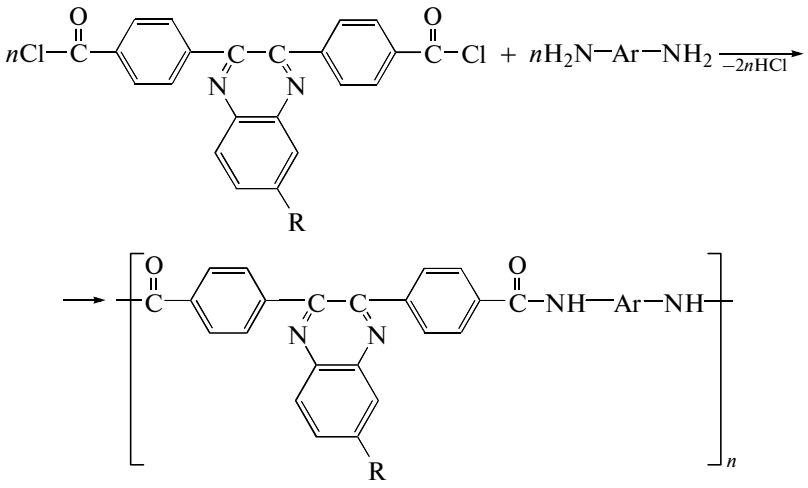


(29)

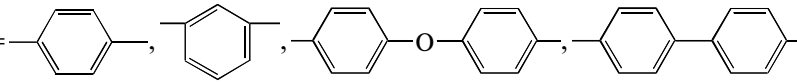
(R– = –, –O–, –C(CF$_3$)$_2$–).

Синтез ПИ осуществляли двустадийным методом [95–97], включающим низкотемпературное взаимодействие диамина с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот и последующую термическую имидизацию образовавшихся поли(*о*-карбокси)амидов. Температура стеклования полученных ПИ находилась в интервале 259–282°C, а температура начала деструкции – в области 550°C. Логарифмическая вязкость растворов этих полимеров составляла 0.51–1.01 дл/г, однако из них были получены лишь хрупкие пленки.

ПА с хиноксал-2,3-диильными группами были получены взаимодействием соответствующих дихлорангидридов дикарбоновых кислот с ароматическими диаминами [87, 88]:



(30)

Здесь –Ar– =  ; –R = –H, –CH$_3$.

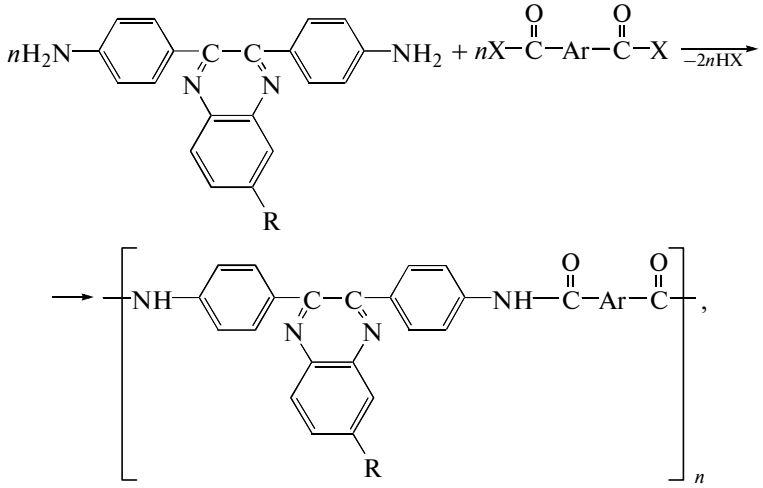
Синтез ПА осуществляли в условиях низкотемпературной поликонденсации, используя в качестве растворителя МП, содержащий LiCl, а также окись пропилена в качестве акцептора хлористого водорода. Полученные ПА растворялись *м*-крезоле, МП, ДМАА и концентрированной

H_2SO_4; растворимость полиамидов с метильными заместителями выше растворимости аналогичных полимеров без указанных групп.

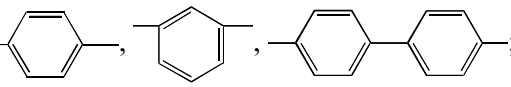
Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 5.

Анализ данных табл. 5 свидетельствует о том, что температура стеклования ПА, определенная методом ДСК, почти во всех случаях превышает 300°C; при этом полимеры, содержащие метильные заместители, в основном характеризуются более высокой температурой стеклования, нежели аналогичные полимеры, свободные от метильных групп, что согласуется с результатами работ [102, 103]. Из растворов большинства синтезированных ПА были отлиты прозрачные пленки, отдельные механические характеристики которых также представлены в табл. 5.

Поскольку известно, что порядок расположения ароматических циклов и амидных связей влияет на свойства ПА [104], полимеры с брутто-формулами, идентичными описанным в работах [87, 88] (схема (30)), были получены взаимодействием 2,3-*бис*-(4-аминофенил)хиноксалина и 2,3-*бис*-(4-аминофенил)-6-метилхиноксалина с ароматическими дикарбоновыми кислотами (терефталевой, изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой) или их дихлорангидридами [81, 83]:



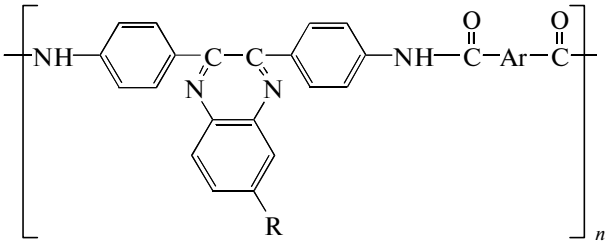
(31)

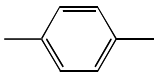
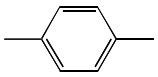
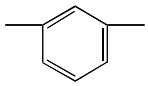
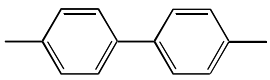
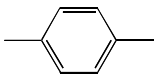
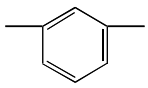
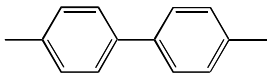
где –Ar– =  ; –X– = –OH, –Cl; –R = –H, –CH_3.

Синтез ПА с применением дикарбоновых кислот был проведен так называемой “прямой” поликонденсацией [105], а с использованием дихлорангидридов дикарбоновых кислот – в условиях низкотемпературной поликонденсации [106] в среде МП и гексаметилфосфортриамида (**ГМФА**). Сравнительные данные по синтезу ПА с применением упомянутых выше методов приведены в табл. 6. Синтезированные ПА растворялись в ДМФА, ДМАА, МП, ДМСО, *м*-крезоле, ГМФА, муравьиной и концентрированной серной кислотах; по растворимости они превосходят ПА на основе 2,3-*бис*-(4-карбоксифенил)хиноксалина [87, 88] (схема (30)). Температура стеклования всех ПА, полученных по схеме (31), превышала 300°C и была значительно выше температур стеклования ПА на основе 2,3-*бис*-(4-карбоксифенил)хиноксалина [87, 88] (схема (30)). По термостойкости, определенной как остаток массы при 600°C (до 80%), рассматриваемые ПА также существенно превосходят полимеры, синтезированные согласно схеме (30) [87, 88]. Из растворов этих полимеров в МП были отлиты прочные и эластичные пленки.

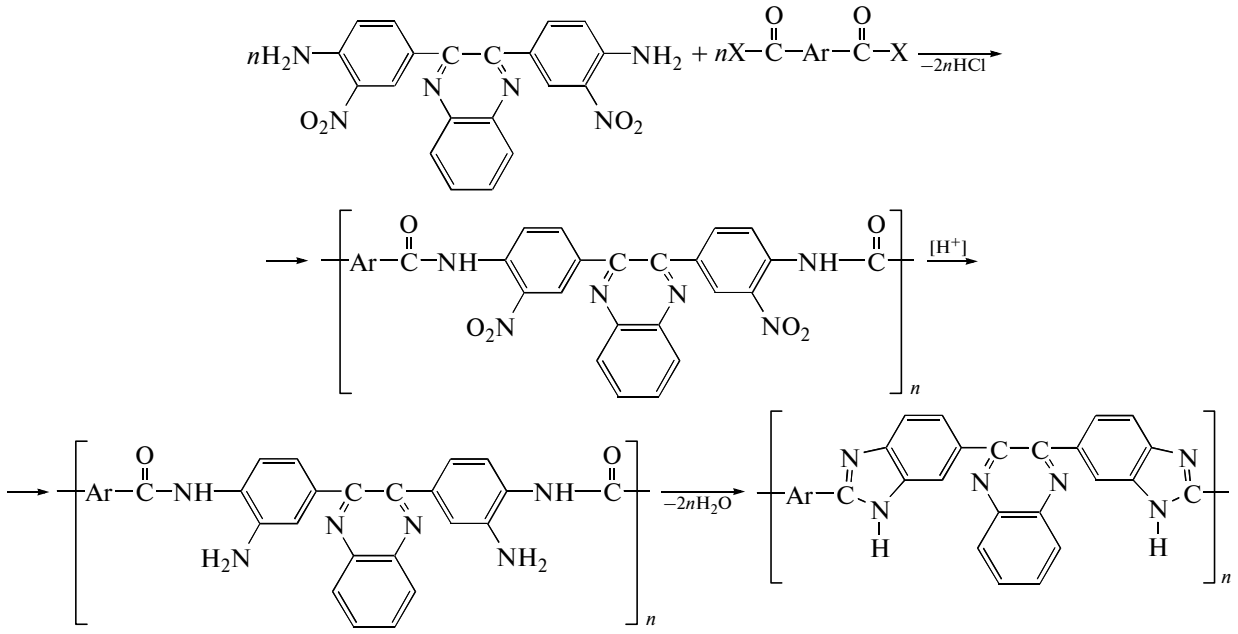
Полибензимидазолы (**ПБИ**), содержащие хиноксал-2,3-диильные группировки [79, 107], получены с применением метода восстановительной полигетероциклизации [108–110]. В качестве исходных соединений использовали 2,3-*бис*-(3-нитро-4-аминофенил)хиноксалин [79] и дихлорангидриды изо- и терефталевой кислот [80]:

Таблица 6. Некоторые характеристики полиамидов общей формулы [81, 83]

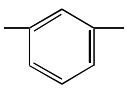
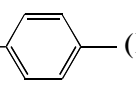


–R	–Ar–	Метод синтеза полиамида	$\eta_{лог}$ (H_2SO_4, 25°C), дл/г	T_c, °C (ДСК)	$T_{5\%}$, °C (ТГА, $\Delta T = 10$ град/мин)
–H		1	0.50	357	464
		2	0.49	–	–
		1	0.77	314	472
		2	0.56	377	497
$–CH_3$		1	0.47	355	487
		1	0.84	326	485
		2	0.61	355	487

Примечание. 1 – “прямая” поликонденсация, 2 – низкотемпературная поликонденсация.



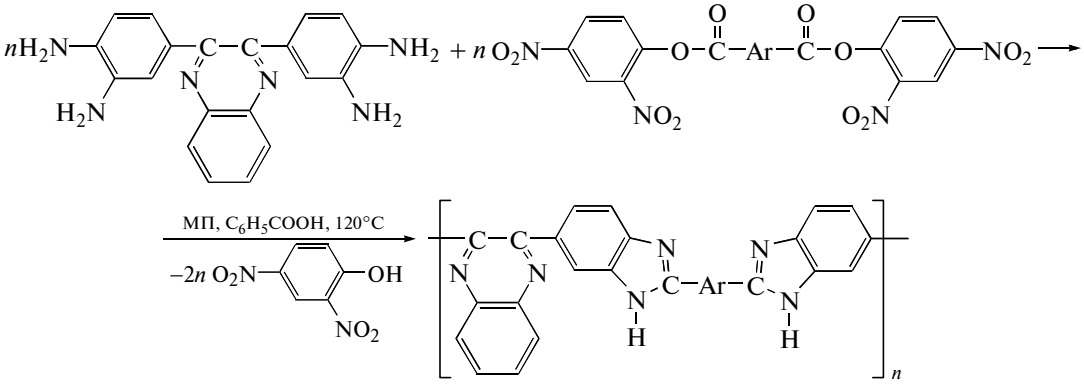
(32)

Здесь Ar =  (ПБИ-1) и  (ПБИ-2).

Первую стадию процесса – синтез поли(*о*-нитро)амидов осуществляли в среде МП при температуре –10...+25°С в течение 6–7 ч. Вторую стадию (собственно восстановительную полигетероциклизацию) проводили путем обработки поли(*о*-нитро)амидов в растворе МП активированным железом и сухим HCl при 170°С в течение 6 ч. Реакции синтеза ПБИ от начала до конца протекали гомогенно. Полученные ПБИ растворимы в амидных (ДМФА, ДМАА, МП) и фенольных (*м*-крезол, ТХЭ:фенол) растворителях, но не растворимы в хлороформе и ТХЭ. Приведенная вязкость 0.5%-ных растворов полимеров в *м*-крезоле при 25°С составляла 0.10–0.25 дл/г; невысокие значения вязкости обусловлены низкой основностью 2,3-*бис*-(3-нитро-4-аминофенил)хиноксалина и экранированием его аминогрупп *орто*-нитрозаместителями [80].

Вероятно, низкие вязкостные характеристики ПБИ в сочетании с мягкими условиями полициклоконденсационных процессов [107–112] и влиянием хиноксал-2,3-диильных групп определяют хорошую растворимость этих полимеров в перечисленных растворителях.

ПБИ со значительно более высокими вязкостными и молекулярно-массовыми характеристиками были получены взаимодействием 2,3-*бис*-(3,4-диаминофенил)хиноксалина с активированными динитрофениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот [113]:

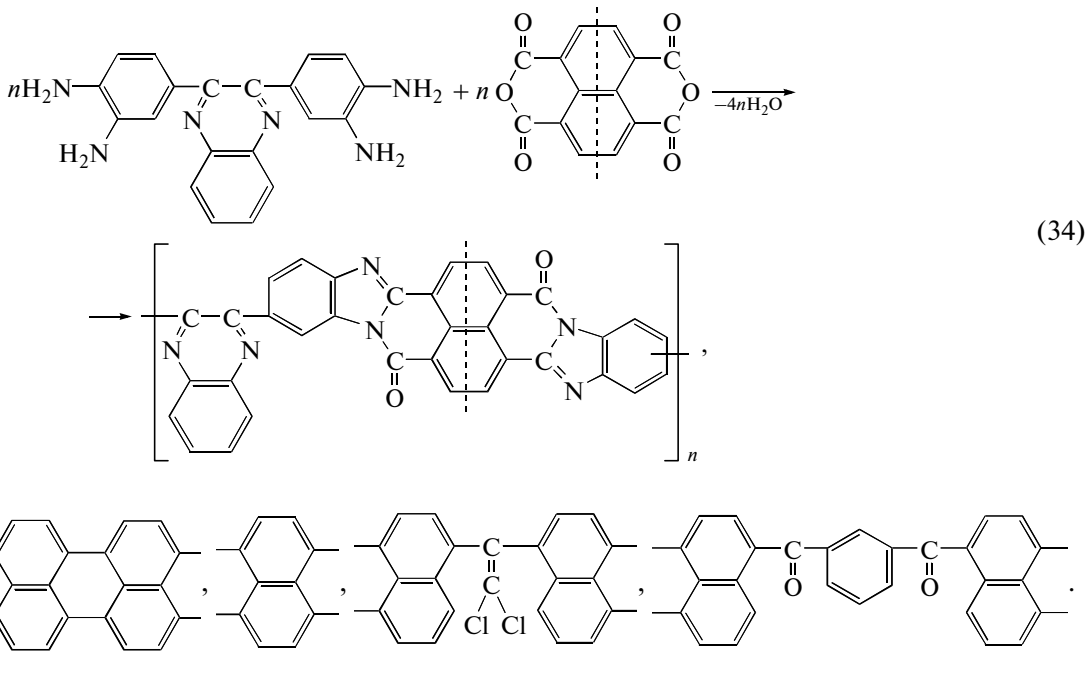


(33)

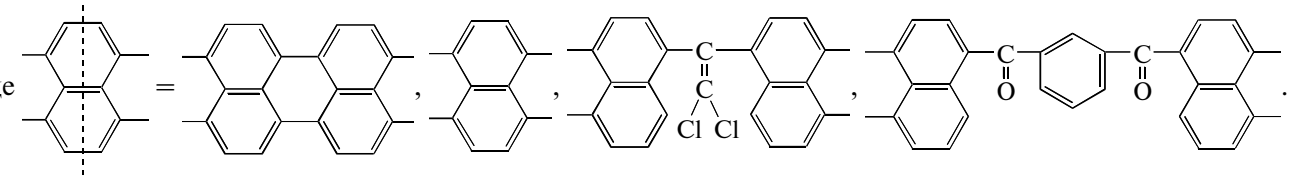
–Ar– = — — или — .

Реакции проводили в среде МП с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора; осуществление процессов при 120°С в течение 10–12 ч приводило к образованию полимеров с приведенной вязкостью растворов в *м*-крезоле, равной 1.5–1.8 дл/г. Полученные полимеры теряли, согласно данным динамического ТГА (воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин), 10% массы при 425–450°С.

Взаимодействием 2,3-*бис*-(3,4-диаминофенил)хиноксалина с диангидридами периилен-3,4,9,10-тетракарбоновой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот, а также различными бис(нафталевыми ангидридами) были синтезированы полиароиленбензимидазолы (**ПАБИ**) частично “лестничного” строения [114]:



(34)

где 

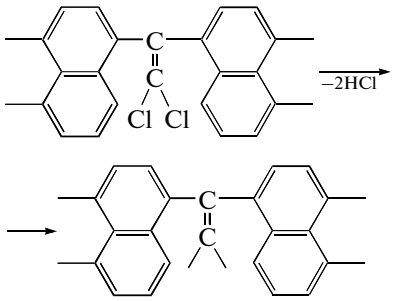
ПАБИ получали аналогично работе [115] в *м*-крезоле при 180–200°C в течение 5 ч с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты. Концентрация каждого из мономеров составляла 0.15 моль/л, что обусловлено пониженной основностью 2,3-*бис*-(3,4-диаминофенил)хиноксалина вследствие электроноакцепторной природы хиноксал-2,3-диильных групп [46].

Все реакции синтеза ПАБИ протекали гомогенно и приводили к образованию с количественным выходом полимеров, согласно ИК-спектрам, свободных от незациклизованных фрагментов.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных ПАБИ показал, что все они аморфны. Это обусловлено их "изомерной разнозвенностью", т.е. содержанием в них большого набора различных изомеров [116], а также несимметричных хиноксал-2,3-диильных заместителей.

Аморфная структура ПАБИ в сочетании с химическим строением определяют их растворимость в органических растворителях. В частности, все ПАБИ растворяются в фенольных растворителях – *м*-крезоле, смеси ТХЭ–фенол и *п*-хлорфеноле. Следует, однако, отметить, что ПАБИ на основе диангидридов перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот хорошо растворимы в перечисленных растворителях при нагревании, тогда как ПАБИ на основе бис(нафталевых ангидридов) – при комнатной температуре. Кроме того, ПАБИ на основе диангидрида 1,1-дихлор-2,2-[ди(4,5-дикарбокси)нафт-1-ил]а хорошо растворим в МП. Это подтверждает данные о положительном влиянии 1,2-дихлорэтиленовой группы на растворимость полимеров [117]. Приведенная вязкость синтезированных ПАБИ в *м*-крезоле при 25°C составляла 0.45–1.20 дл/г. Из растворов в *м*-крезоле ПАБИ с максимальными вязкостными характеристиками были отлиты пленки, прочностные характеристики которых приведены в табл. 7.

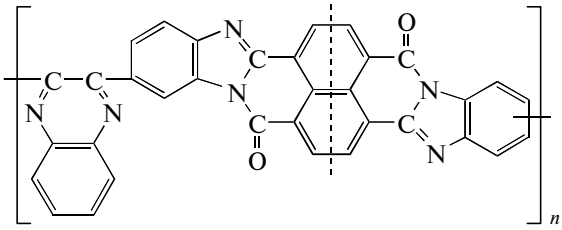
Температура размягчения этих ПАБИ по данным термомеханического метода находится в пределах 415–460°C. При нагревании на воздухе со скоростью 4.5 град/мин полимеры теряли 10% массы в интервале 480–530°C. Сравнительно низкая температура потери 10% массы в случае ПАБИ, содержащего 1,2-дихлорэтиленовые группы, может быть связана с процессом интрамолекулярного дегидрохлорирования 1,1-дихлорэтилен-2,2-бинафтильных систем, протекающего следующим образом [118]:

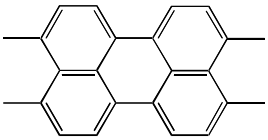
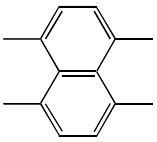
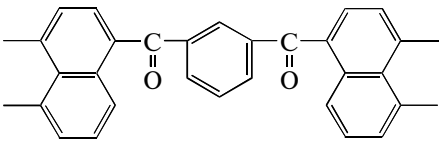


(35)

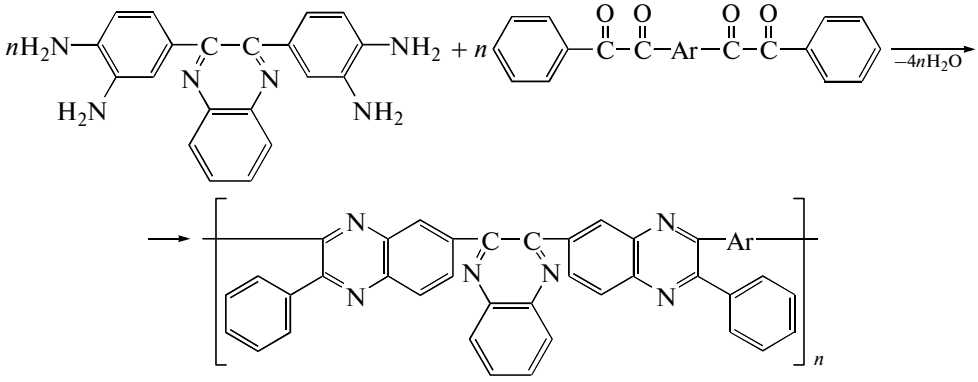
Анализируя полученные данные, можно заключить, что введение хиноксал-2,3-диильных групп в макромолекулы ПАБИ сопровождается улучшением растворимости последних при сохранении высоких температур размягчения.

Таблица 7. Некоторые характеристики ПАБИ общей формулы [114]

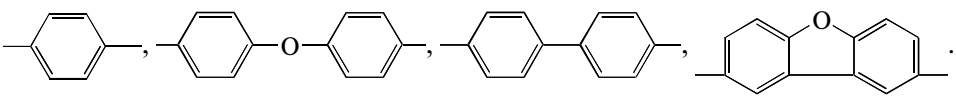


	$\eta_{лог}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	$T_{размягч}$, °C	$T_{10\%}$, °C (динамический ТГА, воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин)	Свойства пленок при 25°C	
				σ, МПа	ε, %
	0.45	460	480	–	–
	0.68	430	550	–	–
	1.20	400	530	98	12

Взаимодействием 2,3-*бис*-(3,4-диаминофенил)хиноксалина с различными *бис*-(α-дикетонами) были получены полифенилхиноксалины (**ПФХ**) [60]:

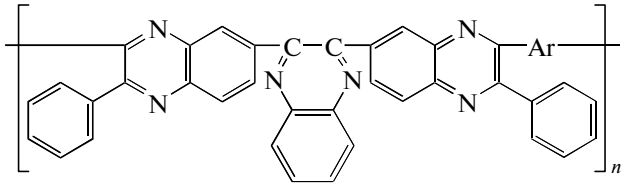


(36)

Здесь –Ar– =  .

Попытки синтеза ПФХ в среде хлороформа, содержащего протонодонорные добавки, привели к образованию полимеров с низкими вязкостными характеристиками. Более высокомолекулярные ПФХ получены в результате реакции полициклоконденсации в *м*-крезоле сначала при 25°C в течение 12 ч с последующим подъемом температуры до 120°C и вы-

Таблица 8. Некоторые характеристики ПФХ общей формулы [60]



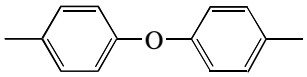
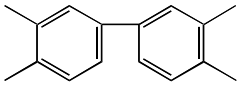
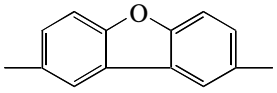
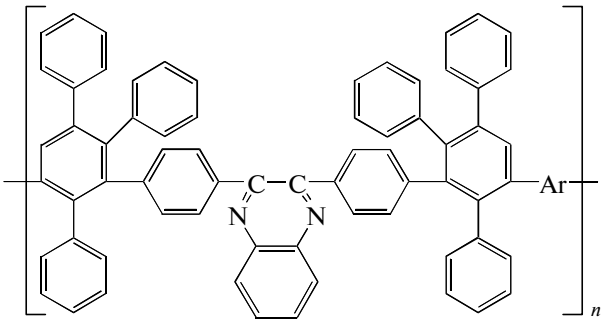
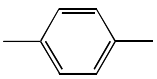
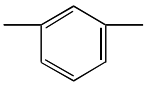
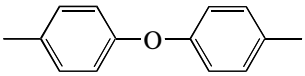
–Ar–	$\eta_{пр}$, дл/г	$T_{размягч}$, °C	$T_{10\%}$, °C
	0.85*	355	540
	0.53	315	520
	0.48	350	520
	0.40	360	525

Таблица 9. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленов общей формулы [70]



–Ar–	$\eta_{пр}$, дл/г	$M_n \times 10^{-2}$ (ГПХ)	$T_{размягч}$, °C	$T_{10\%}$, °C (воздух/аргон)
	0.19	73	315	625/639
	0.18	64	308	628/650
	0.29	80	301	630/641

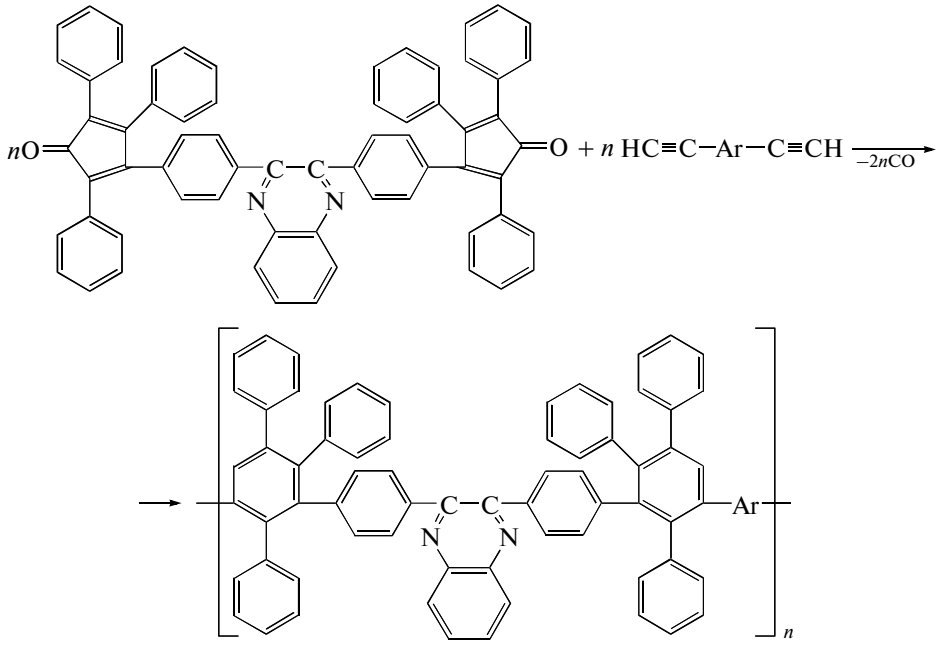
держиванием реакционной массы в этих условиях еще 5 ч.

Реакции синтеза ПФХ протекали гомогенно и приводили к образованию с количественным выходом полимеров, ИК-спектрально свободных от незациклизованных фрагментов. Так, в ИК-спектрах полимеров в области 1680 и 3200–3400 $см^{-1}$ отсутствуют максимумы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильных и аминогрупп соответственно.

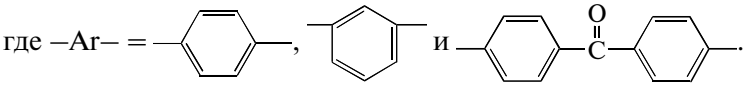
ПФХ сочетают высокие термические характеристики (табл. 8) с растворимостью в хлороформе

и *м*-крезоле. Согласно полученным данным, полимеры теряют 10% массы в температурном интервале 520–540°C, а температура размягчения находится в пределах 315–360°C [60].

Высокофенилированные полифенилены (**ВФПФ**) [119, 120], содержащие хиноксал-2,3-диильные фрагменты, синтезированы по реакции Дильса–Альдера взаимодействием хиноксал-2,3-ди[*n*-фенилен-*бис*-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона)] с 1,4-диэтинилбензолом, 1,3-диэтинилбензолом и 4,4'-диэтинилбензофеноном [70]:



(37)

где –Ar– =  .

Синтез этих полимеров был осуществлен в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле в течение 40 ч в токе аргона (при использовании 1,3- и 1,4-диэтинилбензолов) и при 130–140°C в течение 7 ч (в случае 4,4'-диэтинилбензофенона) [70]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, отдельные характеристики которых представлены в табл. 9.

ВФПФ обладают невысокими вязкостными характеристиками, что может быть связано с низкой реакционной способностью хиноксал-2,3-диилсодержащего циклопентадиенона, однако имеют высокие термические показатели. Температура размягчения находится в пределах 301–315°C, полимеры теряют 10% массы в интервале 625–630°C на воздухе и в диапазоне 639–650°C в аргоне.

Рассматриваемые ВФПФ растворимы в широком наборе органических растворителей – толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и МП. Несмотря на их растворимость, полимеры не образуют пленок из растворов, что, вероятно, является следствием их невысокой ММ.

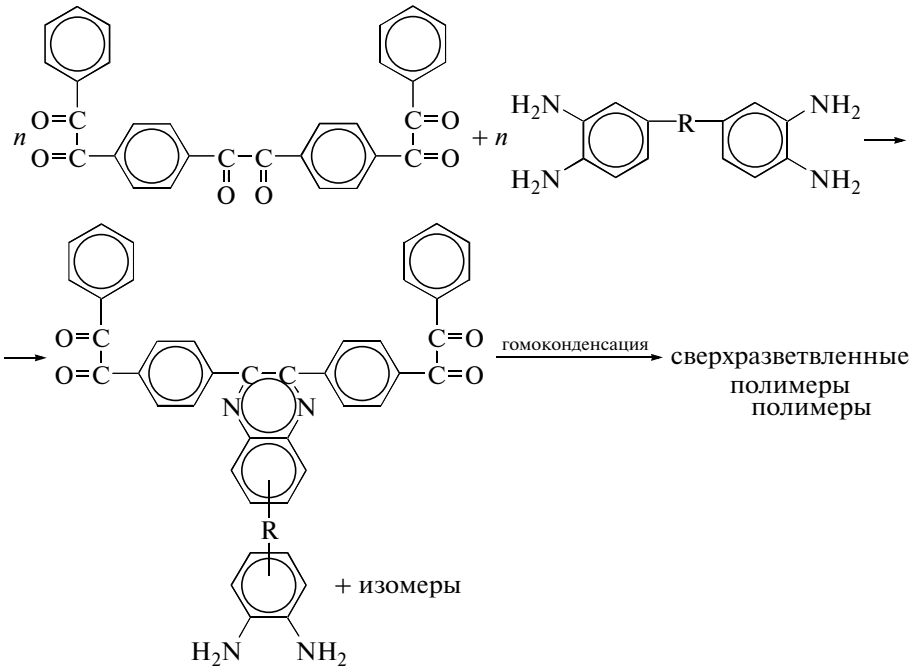
В последнее время появился интерес к введению хиноксал-2,3-диильных групп в сверхразветвленные полимеры, которые привлекли значительное внимание исследователей.

Нетрадиционное строение этих полимеров определяет не только наличие у них большого количества функциональных групп на периферии молекул, но и улучшенную по сравнению с линейными аналогами растворимость в органических растворителях, а также низкую вязкость растворов и расплавов данных систем [121–124]. На сегодняшний день особенный интерес представляют сверхразветвленные аналоги линейных ароматических конденсационных полимеров, к которым относятся сверхразветвленные полифенилены, ароматические простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиимиды, полибензоксазолы и т.д.

Сверхразветвленные полимеры с хиноксалиновыми циклами [125] могли бы представлять значительный интерес не только в силу высокой хемо- и термостойкости хиноксалиновых циклов [31], но и вследствие электронотранспортных свойств, что определяет возможность использования указанных полимеров в электролюминесцентных устройствах [126–128]. Кроме того, высокий свободный объем сверхразветвленных по-

лифенилхиноксалинов может определять выокую газопроницаемость мембран на их основе [129, 130].

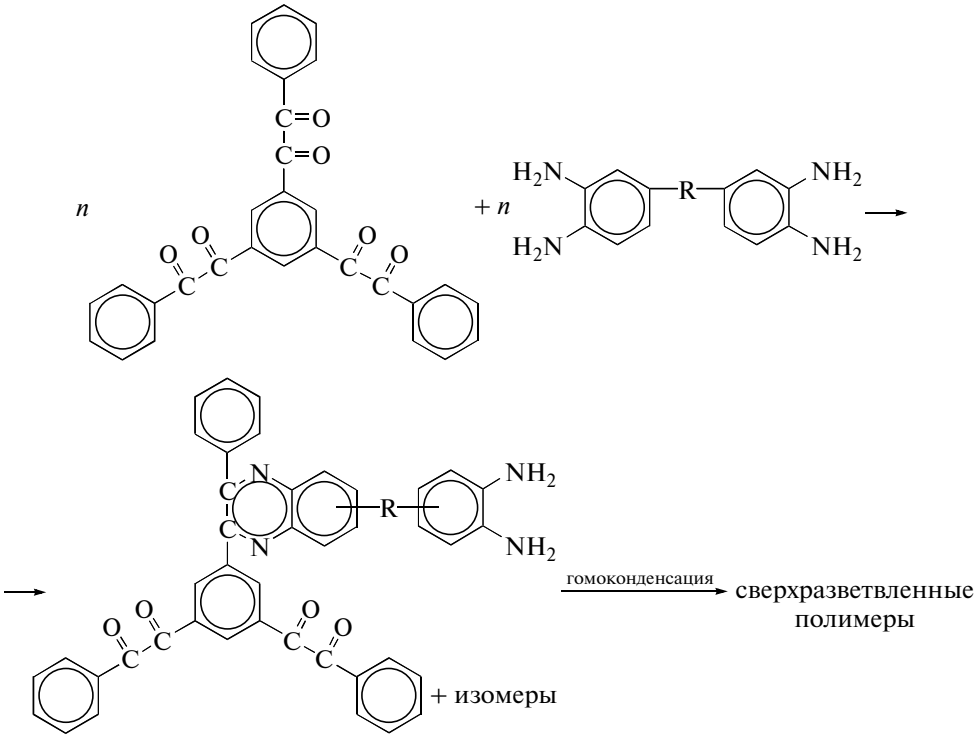
Синтез сверхразветвленных хиноксалинсодержащих полимеров с концевыми α-дикетонными группами был осуществлен с применением реакций типа $A_2 + B_3$ [129–136], а именно взаимодействием эквимолярных количеств *трис*-(α-дикетонов) и *бис*-(*о*-фенилендиаминов) [137]:



(38)

(R = –, –O–, –CH_2–)

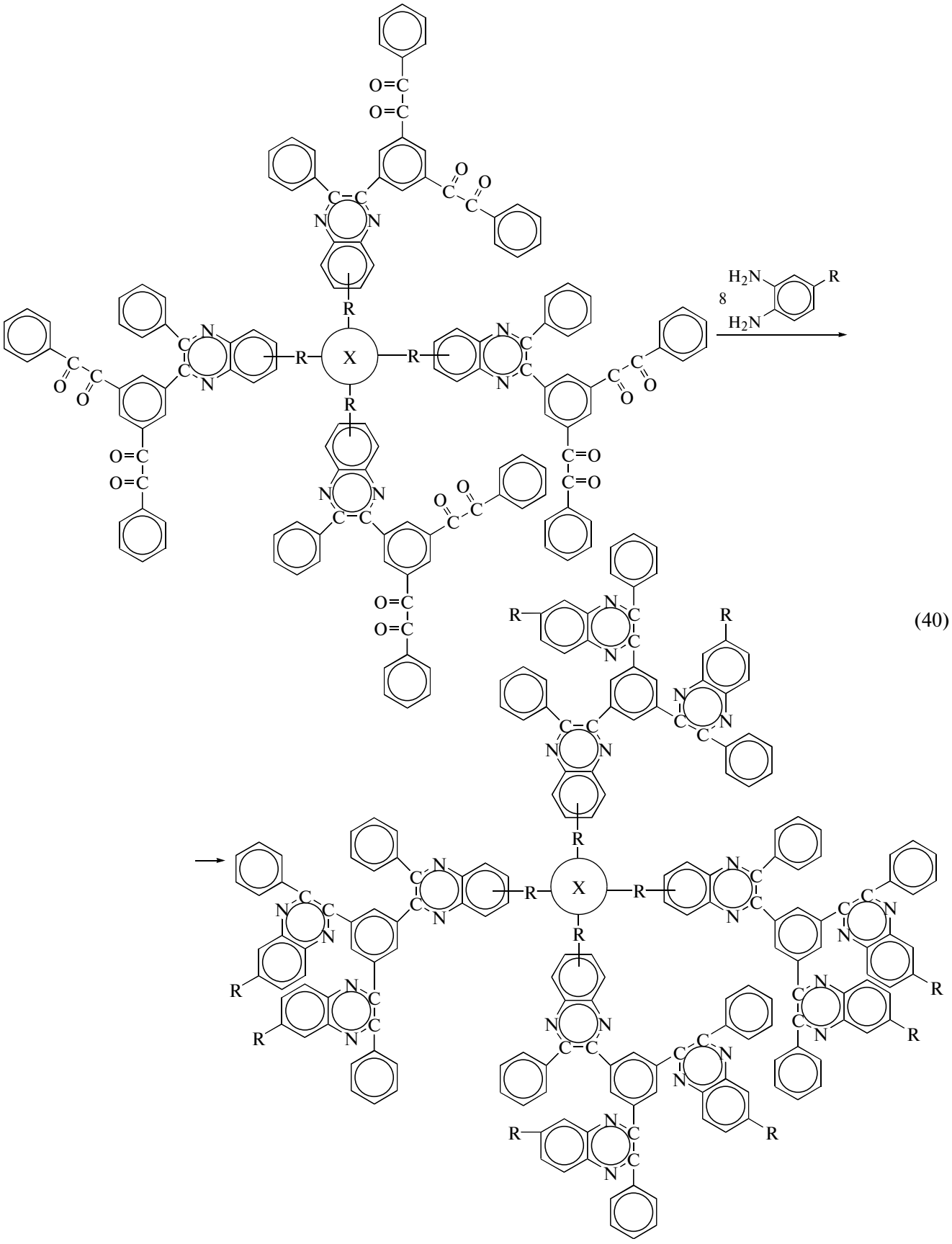
и



(39)

(R = –, –O–, –CH_2–).

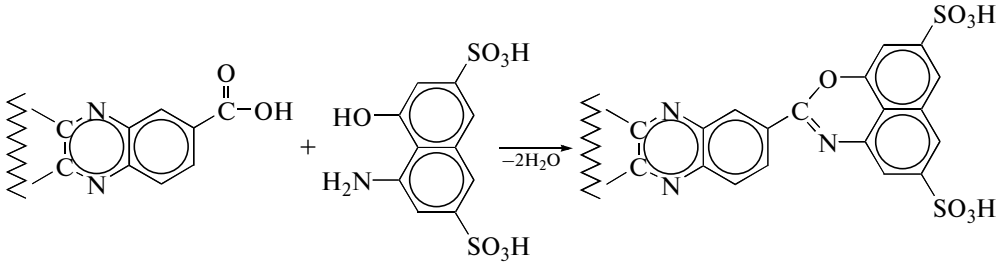
Реакции полимераналогичных преращений по концевым α-дикетонным группам были проведены в соответствии со схемами



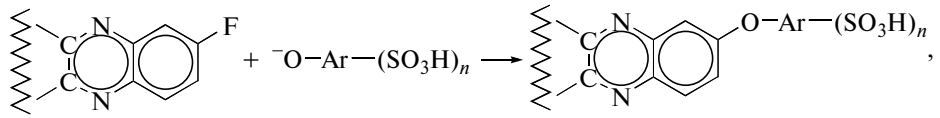
(40)

(–R– = –F, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$, (X) – остаток макромолекулы сверхразветвленного хиноксалинсодержащего полимера).

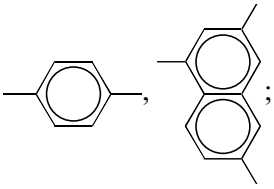
Подобного типа полимеры с периферийными ароксисульфокислотными и нафтоксисульфокислотными группами, представляющие интерес в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов, синтезированы по схеме [138–147]:



(41)



(42)

где –Ar– =  ; n = 1, 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал наглядно демонстрирует, что в последнее время достигнут существенный прогресс в синтезе ароматических конденсационных мономеров и полимеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы. Разработанные подходы позволяют создавать хиноксалинсодержащие полимеры, не прибегая к использованию дорогостоящих и мало доступных мономеров – *бис*-(*о*-фенилендиаминов) и *бис*-(α-дикетонов). Показано, что во всех рассмотренных случаях хиноксал-2,3-диильные группы ведут себя подобно "кардовым" фрагментам, способствующим улучшению растворимости целевых полимеров без понижения их термо- и теплостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова С.В., Выгодский Я.С.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
2. *Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S.* // J. Macromol. Sci. C. 1974. V. 11. № 1. P. 45.
3. *Выгодский Я.С., Виноградова С.В.* Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки. М.: ВИНИТИ, 1975. Т. 7. С. 14.
4. *Biolley N., Gregoire M., Pascal T., Sillion B.* // Polymer. 1991. V. 32. № 17. P. 3256.
5. *Yang C.P., Lin J.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 8. P. 2153.
6. *Yang C.P., Lin J.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 3. P. 423.
7. *Yang C.P., Lin J.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 3. P. 369.
8. *Yang C.P., Lin J.H.* // Polymer. 1995. V. 36. № 13. P. 2607.
9. *Eastmond G.C., Paprotny Ye.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 589.
10. *Yi M.H., Huang W., Jin M.Y., Choi K.-Y.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5606.
11. *Yi M.H., Huang W., Jung J.T., Kwon S.K., Choi K.-Y.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1998. V. A35. № 5. P. 843.
12. *Yi M.H., Huang W., Lee B.J., Choi K.-Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 17. P. 3449.
13. *Ayala D., Lozano A.E., de la Campa J.G., de Abajo J.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 2. P. 359.
14. *Yang C.P., Chen I.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 11. P. 1681.
15. *Liaw D.J., Liaw B.Y., Chang C.Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 15. P. 2815.

16. *Liaw D.J., Liaw B.Y.* // Polymer. 1999. V. 40. № 11. P. 3183.
17. *Liaw D.J., Liaw B.Y.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 6. P. 1326.
18. *Liaw D.J., Liaw B.Y., Chang C.Y.* // Acta Polymerica. 1999. B. 50. № 4. S. 135.
19. *Liaw D.J., Liaw B.Y., Chang C.Y.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 14. P. 1867.
20. *Liaw D.J., Hsu C.-Y., Liaw B.Y.* // Polymer. 2001. V. 42. № 19. P. 7993.
21. *Liaw D.J., Hsu C.-Y., Hsu P.N., Lin S.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 12. P. 2066.
22. *Liaw D.J., Chen I.W., Chen W.H., Lin S.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 15. P. 2556.
23. *Reddy D.S., Shu C.F., Wu F.I.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 2. P. 262.
24. *Hsiao S.H., Ching C.L., Lee M.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 4. P. 1008.
25. *Hergenrother P.M.* // J. Macromol. Sci. C. 1971. V. 6. P. 1.
26. *Hergenrother P.M.* // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. № 5. P. 303.
27. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
28. *Hergenrother P.M.* // Angew. Macromol. Chem. 1986. V. 145. P. 323.
29. *Hergenrother P.M.* // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by H.F. Mark, N. Bikales, C. Overberger , G. Mendes. New York: Willey, 1988. V. 13. P. 55.
30. *Bruma M.* // Handbook of Thermoplastics / Ed. by O. Olabisu. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 771.
31. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Bruma M.* // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1426.
32. *Harris F.W., Korleski J.E.* // J. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Eng. Prepr. 1989. V. 61. P. 810.
33. *Klein D.J., Baek J.B., Harris F.W.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 882.
34. *Baek J.B., Harris F.W.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 886.
35. *Baek J.B., Harris F.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 15. P. 2374.
36. *Klein D.J., Modarelli D.A., Harris F.W.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 8. P. 2427.
37. *Klein D.J., Korleski J.E., Harris F.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 12. P. 2037.
38. *Baek J.B., Harris F.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 1. P. 78.
39. Pat. 3509097 USA. 1970 // Chem. Abstrs. 1970. 73. 15708t.
40. *Stickney K.W., Glass T., Riffle J.S.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 531.
41. *Русанов А.Л., Саркисян Г.Б., Кештов М.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 27.
42. *Лесяк Т., Новаковски Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 498.
43. *Вахтангишвили Л.В., Лекае Т.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Зиновьев С.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 790.
44. *Carter K.R., Josson H., Twieg R., Miller R.D., Hedrick J.L.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 388.
45. *Strukelj M., Hammer J., Elce E., Hay A.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 1. P. 193.
46. *Strukelj M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R.J.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
47. *Brondukova N.E., Vygodskii Ya.S.* // Int. J. Polym. Mater. 1994. V. 28. № 3-4. P. 217.
48. *Brondukova N.E., Vygodskii Ya.S.* // Macromol. Rep. 1995. V. 32. № 5-6. P. 941.
49. *Keshtov M.L., Rusanov A.L., Mikitaev A.K., Belomoina N.M., Keshtova S.V., Pivina T.M.* // Abstrs Int. Symp. "Polycondensation". Paris, France, 1996. P. 373.
50. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Микитаев А.К., Аскадский А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 9. С. 1539.
51. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Щеголихин А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 397.
52. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Кештова С.В., Петровский П.В., Саркисян Г.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2059.
53. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Кештова С.В., Щеголихин А.Н., Петровский П.В.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2071.
54. *Harris F.W., Erdem H.D.* // Program Int. Congress "Polycondensation-2008". Tokyo, Japan, 2008. P. 48.
55. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 172.
56. Пат. 5010197 США. 1991 // РЖХим. 1992. 14С 395П.
57. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 17. P. 3739.
58. *Русанов А.Л., Беломоина Н.М.* // Высокомолек. соед. С. 2009. Т. 51. № 7. С. 1346.
59. *Кештов М.Л.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2002.
60. *Вахтангишвили Л.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Раубах Х., Фальк Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 540.
61. *Кузьмина Н.А., Вахтангишвили Л.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х., Чуковская Е.Ц.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 6. С. 1443.
62. *Rusanov A.L.* // Prog. Polym. Sci. 1994. V. 19. P. 589.
63. *Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.* Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.
64. *Heck R.F.* Palladium Reagents in Organic Synthesis. New York; London: Acad. Press, 1987.
65. *Tsuji J.* Palladium Reagents and Catalysis Innovations in Organic Synthesis. New York: Wiley-Interscience, 1985.
66. *Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 81.
67. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Бегретов М.М., Хотина И.А., Микитаев А.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 5. С. 1229.

68. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Будылина О.Н., Микитаев А.К., Merser F.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1797.
69. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Кириллов А.А., Киреев В.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 325.
70. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кештова С.В., Благодатских И.В., Микитаев А.К.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
71. *Fieser L.F.* // Experiments in Organic Chemistry / Ed. by D. S. Heath. Boston: VSP, 1957.
72. *Floyd M.B., Du M.T., Fabio R.F., Jacob L.A., Jonson B.D.* // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 25. P. 5022.
73. *Beak P., Brown R.A., Yamamoto J., Chiang C.C., Paul I.C.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 21. P. 3389.
74. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кештова С.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 810.
75. *Бегретов М.М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1998.
76. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 10. С. 1889.
77. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Бегретов М.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2359.
78. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 623.
79. *Strukelj M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
80. *Русанов А.Л., Вахтангишвили Л.В., Беломоина Н.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1518.
81. *Akutsu F., Matsuo K., Naruchi N., Miura M.* // Polym. Commun. 1989. V. 30. № 6. P. 182.
82. *van Es T., Backeberg O.G.* // J. Chem. Soc. 1963. P. 1371.
83. *Akutsu F., Inoki M., Araki K., Kasashima Y., Naruchi N., Miura M.* // Polym. J. 1997. V. 29. № 6. P. 529.
84. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Беломоина Н.М.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 4. С. 884.
85. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Беломоина Н.М.* А. с. 749856 СССР // Б.И. 1980. № 27. С. 105.
86. *Belomoina N.M., Rusanov A.L.* // Polyimides: Trends in Materials and Application / Ed. by C. Feder, M. Khojasteh, S. Molis. New York: Hopewell Jct., 1996. P. 37.
87. *Akutsu F., Hirata H., Hayashi H., Miura M., Nagakubo K.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 3. P. 215.
88. *Akutsu F., Hayashi H., Miura M., Nagakubo K.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 407.
89. *Maiti S., Mandal B.* // Prog. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
90. *Newton A.B., Rose J.B.* // Polymer. 1972. V. 13. № 10. P. 465.
91. *Williams F.G., Donahue P.E.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 21. P. 3414.
92. *Labadie J.W., Hedrick J.L., Bayer S.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 4. P. 519.
93. *Connell J.W., Smith J.G.Jr., Hedrick J.L.* // Proc. of the ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 69. P. 289.
94. *Akutsu F., Kuze S., Matsuo K., Naruchi K., Miura M.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 11. № 12. P. 673.
95. *Sroog C.E.* // J. Polym. Sci., Macromol. Revs. 1976. V. 11. P. 161.
96. *Sroog C.E.* // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. № 1. P. 561.
97. *Rusanov A.L.* // Polyimides: Trends in Materials and Application / Ed. by C. Feder, M. Khojasteh, S. Molis. New York: Hopewell Jct., 1996. P. 117.
98. *Akutsu F., Inoki M., Sawana M., Kasashima Y., Naruchi N., Miura M.* // Polymer. 1998. V. 39. № 24. P. 6093.
99. *Коршак В.В., Русанов А.Л., Маргалитадзе Ю.Н., Табидзе Р.С.* // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 25.
100. *Falcigno P., Jasne S., King M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 7. P. 1433.
101. *Abadie M.J.M., Rusanov A.L.* Practical Guide to Polyimides. Shawbury: Rapra, 2007.
102. *Rusanov A.L., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Shakhnes A.Kh., Serushkina O.V., Vorob'ev S.S., Abadie M.J.M., Voytekunas V.Yu.* // Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by K.L. Mittal. Utrecht-Boston: VSP, 2005. V. 3. P. 25.
103. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2039.
104. *Dine-Hart R.A., Moore B.J., Wright W.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1964. V. 2. № 4. P. 369.
105. *Higashi F., Ogata S., Aoki Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1982. V. 20. № 8. P. 2081.
106. *Kwolek S.L., Morgan P.W., Schaef gan J.R., Gulrich L.W.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1390.
107. *Вахтангишвили Л.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Тугуши Д.С., Русанов А.Л.* // Сообщ. АН ГрССР. 1989. Т. 136. № 1. С. 69.
108. *Коршак В.В., Русанов А.Л., Гвердцители И.М., Берлин А.М., Кипиани Л.Г., Тугуши Д.С., Лекае Т.В.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 6. С. 1370.
109. *Коршак В.В., Русанов А.Л., Гвердцители И.М., Кипиани Л.Г., Тугуши Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 122.
110. *Коршак В.В., Русанов А.Л., Тугуши Д.С.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2250.
111. *Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S.* // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1539.
112. *Rusanov A.L., Komarova L.G., Tugushi D.S.* // Recent Progress in Polycondensation / Ed. by T. Matsamoto. Trivandrum: Res. Signpost, 2002. P. 49.
113. *Тугуши Д.С., Отинашвили Г.Г., Гвердцители И.М., Русанов А.Л., Кацарава Р.Д.* // Хим. журн. Грузии. 2005. Т. 5. № 5. С. 239.

114. *Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Вахтангишвили Л.В., Шаликиани М.О., Лихачев Д.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 2. С. 382.

115. *Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Ливщиц Б.Р., Дымшиц Т.Х., Силютина Л.Н., Блинов В.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 657.

116. *Berry G.C., Fox T.J.* // J. Macromol. Sci. A. 1963. V. 3. P. 1125.

117. *Brzozowski Z.K., Dubczynski J., Petrus J.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. № 7. P. 875.

118. *Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Булычева Е.Г., Шаликиани М.О., Смирнов Г.С., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н., Титов В.И.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 1. С. 131.

119. *Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kozlova O.V., Harris F.W.* // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 9. P. 749.

120. *Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Костоглодов П.В., Беломоина Н.М.* // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1344.

121. *Malmstrom E., Hult A.* // J. Macromol. Sci., Macromol. C. 1997. V. 37. № 3. P. 555.

122. *Kim Y.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1685.

123. *Kim Y.H., Webster O.* // J. Macromol. Sci., Polym. Revs. 2002. V. C42. № 1. P. 55.

124. *Jikei M., Kakimoto M.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1233.

125. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Аскадский А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 7. С. 1185.

126. *Jandke M., Strohriegl P., Berleb S., Werner E., Brutting W.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6434.

127. *O'Brien D., Weaver M.S., Lidzey D.G., Bradley D.D.C.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 7. P. 881.

128. *Fukuda T., Kambara T., Yamamoto T., Ishikawa K., Takesoe H., Fukuda A.* // Synth. Met. 1997. V. 85. № 1–3. P. 1195.

129. *Fang J., Kita H., Okamoto K.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 182. № 1-2. P. 245.

130. *Suzuki T., Yamada Y., Tsujita Y.* // Polymer. 2004. V. 45. № 21. P. 7167.

131. *Fang J., Kita H., Okamoto K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4639.

132. *Hao J., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5372.

133. *Jikei M., Chan S.H., Kakimoto M., Kawauchi S., Imase T., Watanabe J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 2061.

134. *Lin Q., Long T.E.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9809.

135. *Stumbe J.F., Bruchmann B.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 2004. V. 25. P. 921.

136. *Kudo H., Marujama K., Shindo S., Nishicubo T., Nishimura I.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 11. P. 3640.

137. *Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Belomoina N.M.* // Proc. Int. Symp. celebrating the 50 Anniversary of the journal Polymer. Mainz, Germany, 2009. P2-98.

138. *Savadogo O.* // J. New Mater. Electrochem. Syst. 1998. V. 1. P. 47.

139. *Kerres A.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3.

140. *Kreuer K.D.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 29.

141. *Jannasch P.* // Curr. Opin. Coll. Interface Sci. 2003. № 8. P. 96.

142. *Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E.* // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.

143. *Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.

144. *Rusanov A.L., Likhatchev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 197. P. 83.

145. *Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 95.

146. *Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte B., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.

147. *Maier G., Meier-Haack J.* // Adv. Polym. Sci. 2008. V. 216. P. 1.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 777–780

СИНТЕЗ

УДК 541.64:542.954

МОРФОЛИНЗАМЕЩЕННЫЕ РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ

© 2011 г. А. Л. Русанов*, А. И. Ковалев*, А. А. Аскадский*, Т. А. Исакова*, Е. В. Сухорукова*, Ю. С. Яковлева, Р. С. Бегунов****

** Учреждение Российской академии наук*
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

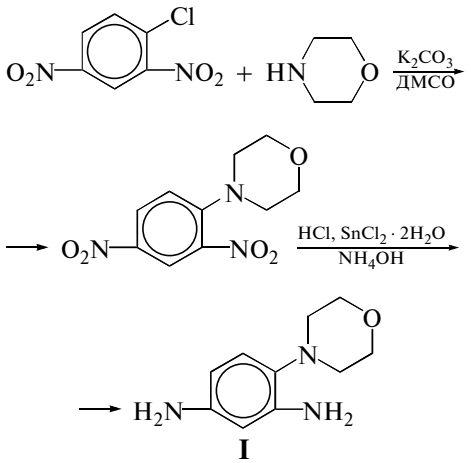
*** Ярославский государственный университет*
150000 Ярославль, Советская ул., 14

Поступила в редакцию 06.07.2010 г.
Принята в печать 03.12.2010 г.

Взаимодействием не описанного ранее 1,3-диамино-4-морфолинобензола с диангидридами различных ароматических тетракарбоновых кислот синтезированы морфолинзамещенные растворимые полиимиды и оценены их термические свойства.

Введение ароматических и циклоалифатических заместителей в макромолекулы ароматических ПА и ПИ является широко используемым и эффективным подходом к улучшению растворимости этих полимеров [1]. Введение N-морфолиновых заместителей в ПИ не привлекло значительного внимания исследователей [2], несмотря на легкость получения соответствующих диаминов из активированных динитрогалоидароматических соединений и морфолина с последующим восстановлением морфолинзамещенных динитросоединений. Между тем введение N-морфолиновых заместителей может не только улучшить растворимость ПИ, но и, согласно данным расчета методом атомных констант [3–5], привести к некоторому уменьшению диэлектрических постоянных ПИ и увеличению проницаемости их по CO_2, H_2 и O_2. Более того, согласно работам [6, 7], полимеры, содержащие N-морфолиновые заместители, характеризуются более высокими значениями температуры стеклования, чем аналогичные полимеры, содержащие ароматические и линейные алифатические заместители. Как следствие, в рамках настоящего исследования мы осуществили синтез не описанного раннее 1,3-диамино-4-морфолинобензола (I) и ПИ на его основе.

Синтез соединения I осуществляли в две стадии. На первом этапе реакцией 1-хлор-2,4-динитробензола с морфолином в среде ДМСО в присутствии поташа



(1)

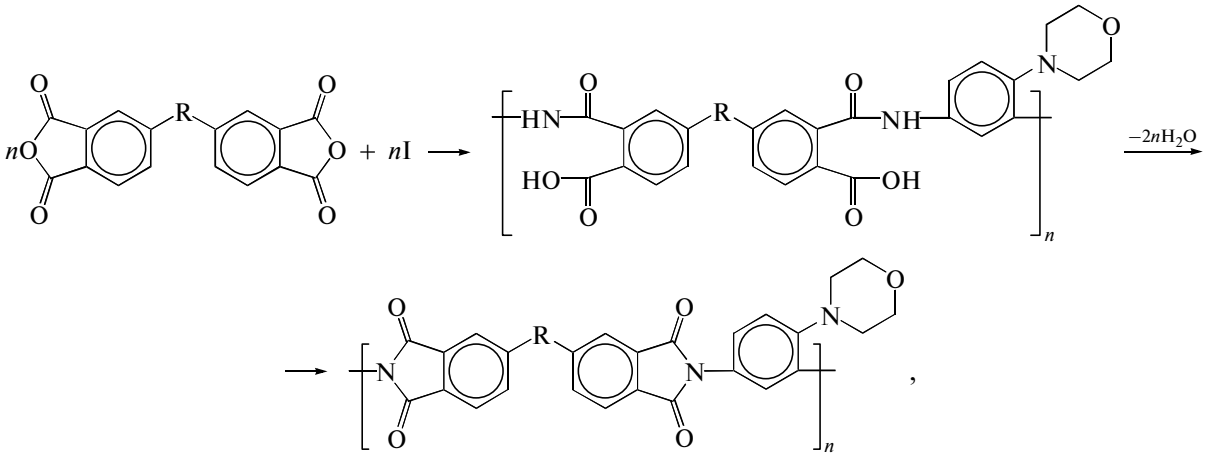
I

был получен 4-(2,4-динитрофенил)морфолин. В ПМР-спектре этого соединения имеются сигналы протонов при 3.30 и 3.75 м.д., соответствующие морфолиновому циклу, и при 7.40, 8.25 и 8.60 м.д., относящиеся к сигналам ароматических протонов. В то же время в спектре отсутствует сигнал при 2.6 м.д., характерный для протона у атома азота в морфолине.

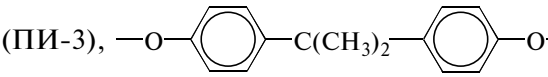
Далее 4-(2,4-динитрофенил)морфолин реакцией гидрирования превращали в 1,3-диамино-4-морфолинобензол. В ПМР-спектре продукта наряду с сигналами ароматических (5.80, 5.95 и 6.60 м.д.) и морфолиновых (2.65 и 3.70 м.д.) протонов присутствуют также протоны аминогрупп (4.45 и 4.55 м.д.). Строение синтезированных соединений было подтверждено также масс-спектрометрией и элементным анализом.

Синтез морфолинзамещенных ПИ осуществляли взаимодействием соединения I с диангидридами различных ароматических тетракарбоновых кислот (ДАТК) по схеме

E-mail: kovalev@ineos.ac.ru (Ковалев Алексей Иванович).



(2)

где –R– = — (ПИ-2), –O– (ПИ-1), –CO– (ПИ-3),  (ПИ-4).

Синтез проводили двумя двустадийными методами. На первых стадиях обоих методов в амидном растворителе при комнатной температуре синтезировали полиамидокислоты (**ПАК**). Вторую стадию (имидизацию) осуществляли термически (метод А) и химически (метод Б). Термическая имидизация заключалась в термической дегидратации ПАК с применением азеотропной отгонки бинарной системы ксилол–вода. При химической имидизации использовали дегидратирующую систему уксусный ангидрид–пиридин. Некоторые свойства морфолинсодержащих ПИ представлены в таблице.

По данным ИК-спектроскопии, в ПИ присутствуют полосы поглощения в областях 720, 1360, 1720 и 1780 $см^{-1}$, типичные для различных фрагментов фталимидных циклов [8], что видно на примере спектра ПИ, полученного на основе соединения I и диангидрида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (рис. 1). Кроме того, в спектре наблюдаются также дублет полос при 2850 и 2950 $см^{-1}$ и полоса при 1680 $см^{-1}$, характерные для морфолинового цикла и карбонильной группы бензофенона соответственно [8]. В то же время в спектре ПИ отсутствуют полосы поглощения, типичные для амидных связей (1550 и 3260 $см^{-1}$) и карбоксильных групп (1710 $см^{-1}$) ПАК, ангидридного цикла (1850 $см^{-1}$) и аминогрупп (3200–3400 $см^{-1}$), относящиеся к непрореагировавшим группам исходных сомономеров или концевых групп полимеров.

Выход и некоторые характеристики морфолинзамещенных полиимидов

ПИ	Метод синтеза	Выход, %	$\eta^*_{пр}$, дл/г	$T_{размягч}$, °C	$T_{10\%}$, °C (ТГА)
1	А	38	0.126	250	370
2	А	89	0.212	280	380
3	А	78	0.165	250	370
1	Б	67	0.160	240	370
4	Б	75	0.494	245	380
3	Б	68	0.204	250	360

* 0.5%-ный раствор в N-метилпирролидоне (МП), 25°C.

Все ПИ хорошо растворимы в ДММА, ДМФА и ДМСО, а ПИ на основе диангидридов с “шарнирными” группировками (ПИ-1 и ПИ-4) – также в диоксане и хлороформе.

По результатам термомеханического анализа все синтезированные полимеры имели температуру размягчения в области 240–250°C за исключением ПИ-2 на основе диангидрида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты, имеющего температуру размягчения на 30–40°C выше. Это можно объяснить более жесткой структурой макромолекул полимера, связанной с отсутствием в основной цепи полимера “шарнирной” группировки.

Как и ожидалось, введение морфолиновой группы в ПИ приводит к понижению термостойкости полимеров. Так, 10%-ная потеря массы у синтезированных полимеров наблюдается при 360–380°C (таблица), в то время как у ПИ марки “Ultem” – при 460°C. Полученные данные находятся в согласии с результатами работ [6, 7], в которых отмечено понижение температур деструкции полимеров в результате введения морфолиновых заместителей.

Таким образом, синтезированные морфолинзамещенные ПИ отличались повышенной растворимостью в ряде органических растворителей, но несколько уступали известным ПИ в термостойкости.

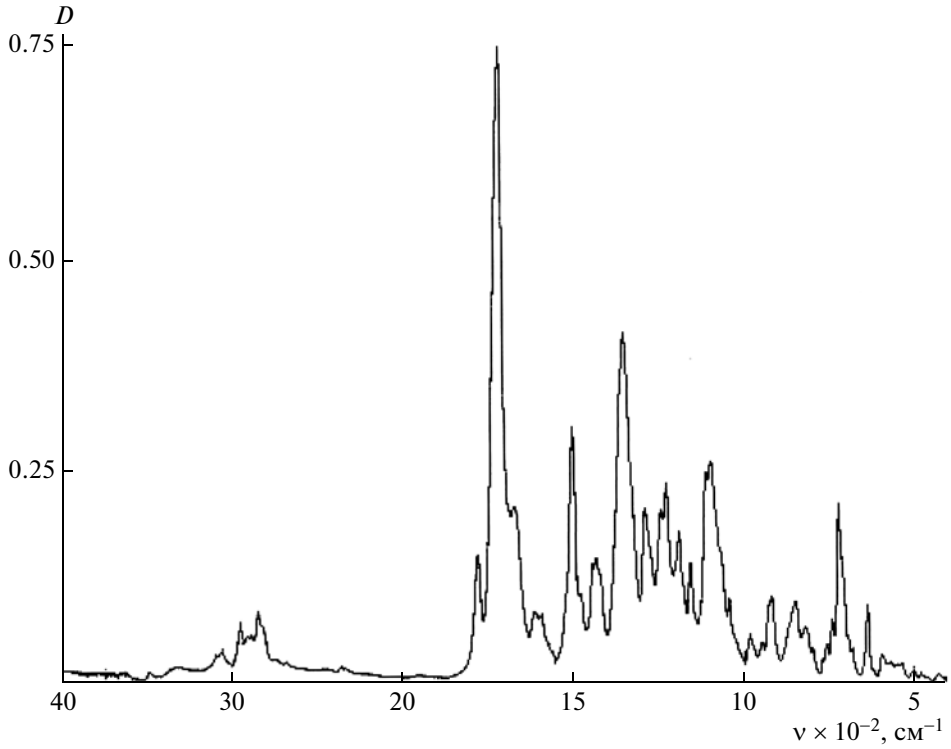


Рис. 1. ИК-спектр морфолинзамещенного ПИ на основе 4-морфолино-1,3-диаминобензола и диангидрида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H записывали на приборе "Bruker DRX500 SF-500 МГц" в ДМСО-d_6, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектры получали на приборе "МХ-1310". Элементный состав определяли на элементном анализаторе "CHN-1".

Синтез 4-(2,4-динитрофенил)морфолина

Смесь 20.0 г (0.099 моля) 2,4-динитрохлорбензола, 20.4 г (0.148 моля) K_2CO_3 и 10.3 мл (0.118 моля) морфолина в 150 мл ДМСО перемешивали при 50°C в течение 1 ч. После охлаждения реакционную смесь выливали в 600 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 23.5 г (94%), $T_{пл}$ 124–126°C.

Спектр ЯМР ^{1}H, (ДМСО-d_6) δ_H, м.д.: 3.30 м (4H $(CH_2)_2N$), 3.75 м (4H $(CH_2)_2O$), 7.40 д (1H, H^6, J 9.5 Гц), 8.25 дд (1H, H^5, J 9.0 Гц), 8.60 д (1H, H^3, J 1.5 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 253 (100) $[M]^+$.

Найдено, %:	C 47.17;	H 4.31;	N 16.71.
Для $C_{10}H_{11}N_3O_5$ вычислено, %:	C 47.43;	H 4.34;	N 16.60.

Синтез 1,3-диамино-4-морфолинобензола

К 15.0 г (0.059 моля) 4-(2,4-динитрофенил)морфолина в 80 мл 36%-ной соляной кислоты при 20°C прибавляли при перемешивании раствор 98.8 г (0.415 моля) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 80 мл 36%-ной соляной кислоты. Через 1 ч значение pH реакционной смеси доводили 25%-ным водным раствором аммиака до 7–8, смесь обрабатывали несколькими порциями хлороформа (всего 450 мл), затем объединенный раствор пропускали через колонку, наполненную оксидом алюминия. Продукт реакции выделяли отгонкой хлороформа под вакуумом. Выход 10.1 г (89%), $T_{пл}$ = 129–130°C.

Спектр ЯМР ^{1}H, (ДМСО-d_6) δ_H, м.д.: 2.65 м (4H $(CH_2)_2N$), 3.70 м (4H $(CH_2)_2O$), 4.45 с (2H, NH_2), 4.55 с (2H, NH_2), 5.80 дд (1H, H^6, J 10.0 Гц), 5.95 д (1H, H^2, J 1.5 Гц), 6.60 д (1H, H^5, J 9.5 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 193 (70) $[M]^+$.

Найдено, %:	C 62.26;	H 7.34;	N 21.11.
Для $C_{10}H_{15}N_3O$ вычислено, %:	C 62.17;	H 7.77;	N 21.76.

Синтез морфолинзамещенных ПИ по методу А

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и аргонной системой, помещали

0.386 г (2 ммоль) соединения I и 1.5 мл ДМАА. Смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения диамина. Затем к полученному раствору по частям добавляли 2 ммоля ДАТК и 1.5 мл ДМАА; раствор перемешивали при 25°C в течение 16 ч.

На следующий день к раствору ПАК приливали 5 мл ДМАА и нагревали его до 100°C, затем к нему добавляли 5 мл ксилола. При нагревании с использованием обратного холодильника и насадки Дина–Старка отделяли при 140°C воду в течение 3 ч азеотропной отгонкой. ПИ осаждали водой. Продукт отфильтровывали, промывали водой, спиртом, сушили. Свойства полимеров представлены в таблице.

Синтез морфолинсодержащих ПИ по методу Б

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и аргонной системой, помещали 0.7723 г (4 ммоль) соединения I и 3 мл МП. Смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения диамина. Затем к полученному раствору добавляли по частям 4 ммоля ДАТК и 10 мл МП и перемешивали реакционную смесь при 25°C в течение 16 ч. На следующий день к раствору ПАК осторожно добавляли 1.3 мл пиридина и 1.5 мл уксусного ангидрида. Затем реакционную массу при перемешивании нагревали до 100°C, после чего выдерживали ее в этих условиях 4 ч. Продукт осаждали водой, осадок отфильтровывали, промывали водой, ацетоном, сушили. Некоторые свойства полимеров представлены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Structure-Solubility Relationships in Polymers / Ed. by F.W. Harris, R.R. Seymour, New York: Academic, 1997.
2. *Ковалевский А.Ю., Шишкин О.В., Пономарев И.И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 3. С. 444.
3. *Аскадский А.А., Матвеев И.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1993.
4. *Askadskii A.A.* Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Gordon and Breach Publ., 1996.
5. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
6. *Bloom P.D., Sheares V.V.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 567.
7. *Bloom P.D., Sheares V.V.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1627.
8. *Кросс А.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 781–791

СИНТЕЗ

УДК 541.64:547.963.1:535.2

СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ТРИАРИЛАМИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ[1]

© 2011 г. М. Л. Кештов*, М. И. Бузин*, П. В. Петровский*, Е. Е. Махаева, В. С. Кочуров**, Д. В. Марочкин*, А. Р. Хохлов***

** Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 24.06.2010 г.
Принята в печать 17.11.2010 г.

Синтезированы новые триариламиносодержащие *бис*-α-дикетоны. На их основе получена серия электрохромных органорастворимых полифенилхиноксалинов с температурой стеклования 224–315°C. Все полимеры интенсивно флуоресцируют в растворе и тонких пленках с максимумами в пределах 535–600 и 530–560 нм соответственно. Циклические вольтаммограммы полифенилхиноксалинов обнаруживают обратимые редокс-свойства в области $E_{1/2} = 0.92–1.25$ эВ. Показано, что после пятнадцати циклов все полимеры сохраняют высокую стабильность и обратимость электрохромных характеристик, при этом их цвет меняется от желтого (нейтральная форма) до красно-бордового (окисленная форма).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

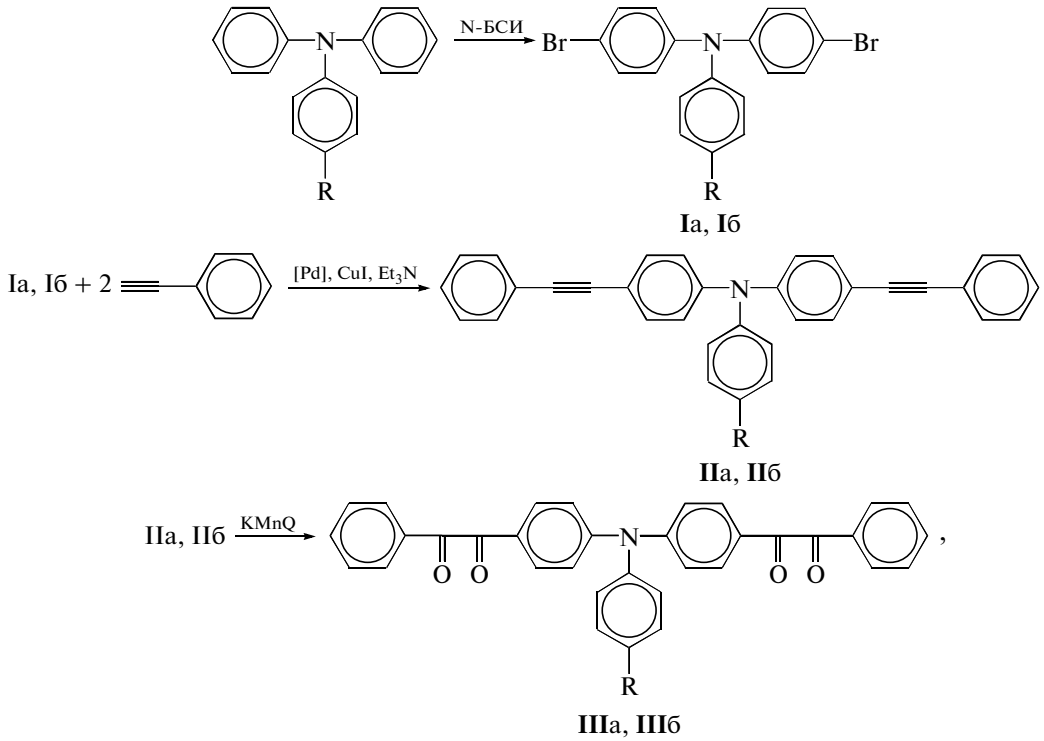
В последнее два десятилетия π-сопряженные полимеры привлекли значительное внимание исследователей не только с научной, но и практической точки зрения. Благодаря уникальным оптоэлектронным и редокс-свойствам сопряженные полимеры нашли применение в качестве электроактивных материалов для светоизлучающих диодов, фотовольтаических ячеек, полевых транзисторов и электрохромных устройств. В настоящее время интенсивно исследуют сопряженные полимеры с триариламиновыми фрагментами в основной цепи не только в качестве дырочно-транспортных, но и как эффективные электорхромные материалы [1–5]. Триариламин при электрохимическом окислении легко образует стабильный катион-радикал, сопровождающийся заметным изменением окраски, что делает его привлекательным электрохромным "строительным блоком" анодного типа. В последние годы синтезирован ряд классов электрохромных полимеров (полиимиды, полиамиды, полифенилены, полиазометины) с триариламиновыми фрагментами в основной цепи, сочетающие высокие термические стабильности с привлекательными фотофизическими и электрохромными свойствами [6–11].

Полифенилхиноксалины (**ПФХ**) с триариламиновыми фрагментами являются не только электронно-транспортными блоками *n*-типа, но также обнаруживают эффективные электрохромные свойства. Однако последние не исследованы в качестве электрохромных материалов. Введение объемистых звеньев триариламина в ПФХ является структурным подходом, который способствует не только увеличению растворимости без ущерба положительным качествам, но также придает полимерам дырочно-транспортные и электрохромные свойства. Кроме того, важной особенностью ПФХ является возможность легко регулировать цветность путем химической модификации полимерной цепи для достижения нужного мультихромизма.

Для получения ПФХ с трифениламиновыми фрагментами в основной цепи предварительно была синтезирована серия новых *бис*-α-дикетонов III, для чего триариламин бромировали с образованием *бис*-(4-бромфенил)ариламина I с последующим введением последнего в реакцию кросс-сочетания с фенилацетиленом в присутствии палладиевого катализатора. Полученный таким образом *бис*-(4-фенилэтинил)ариламин II был окислен до целевого *бис*-α-дикетона III. Обобщенная схема синтеза этих соединений представлена в следующем виде:

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект ОХ-2) и Президиума РАН (П-21 "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов").

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).



(1)

где R = H (а) и R = NO_2 (б).

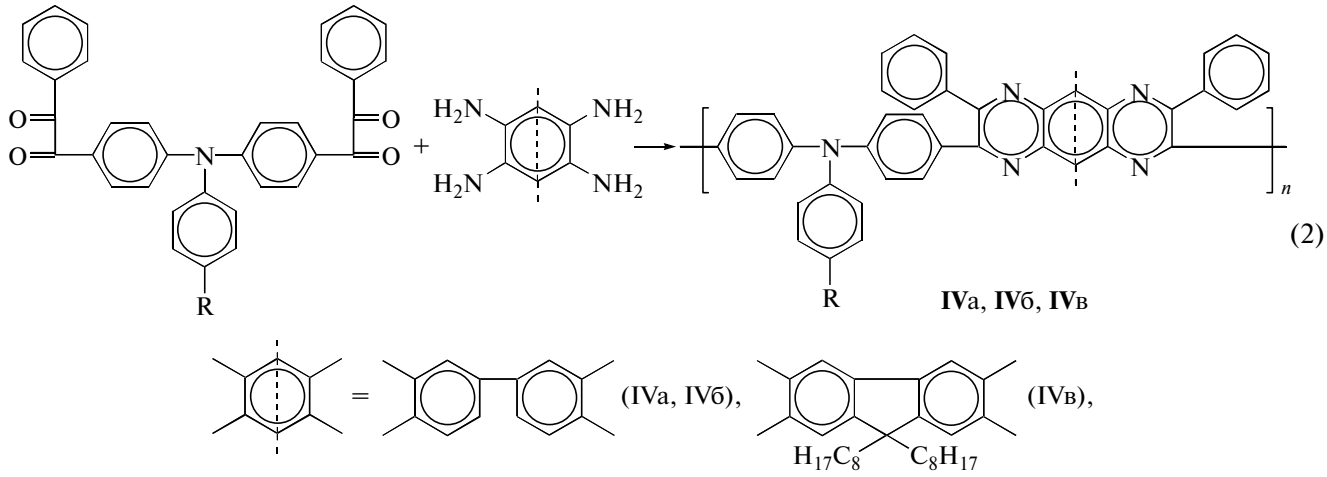
Состав и строение промежуточных соединений I, II и целевого продукта III подтверждены данными элементного анализа, ИК-, КР-, ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C-спектроскопии (табл. 1 и 2; рис. 1). В частности, в ИК-спектрах *бис*-α-дикетона IIIб имеются характерные интенсивные полосы валентных колебаний α-дикетонной группы (1674 $см^{-1}$), а в спектре ПМР присутствуют четыре дублета с центрами при 8.21, 8.0, 7.81, 7.21 м.д., принадлежащие к протонам $H_а$, $H_е$, $H_б$, $H_в$ и $H_ж$ соответственно (рис. 1А), и два триплета при 7.67 и 7.77 м.д., обусловленные наложением сигналов *мета*- и *пара*-протонов ($H_г$, $H_д$) свободных фенильных групп. В спектрах ЯМР^{13}C

Таблица 1. Некоторые характеристики промежуточных соединений I–II и конечных продуктов III

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Брутто-формула	Элементный анализ (вычислено/найдено)			
				C	H	N	Br
Iа	98.0	181–183	$C_{18}H_{13}N_1Br_2$	53.62/53.71	3.25/3.28	3.47/3.51	39.66/39.96
Iб	95.7	200–202	$C_{18}H_{12}N_2Br_2O_2$	48.24/48.29	2.7/2.76	6.26/6.32	35.63/35.77
IIа	76.0	165–167	$C_{34}H_{23}N$	91.65/91.71	5.2/5.29	3.14/3.32	–
IIб	71.3	171–173	$C_{34}H_{22}N_2O_2$	83.25/83.38	4.52/4.64	5.75/5.82	–
IIIа	96.8	66–68	$C_{34}H_{23}NO_4$	80.14/80.21	4.55/4.42	2.75/2.62	–
IIIб	95.1	185–187	$C_{34}H_{22}N_2O_6$	73.64/73.77	4.0/4.09	5.05/5.15	–

соединения IIIб в области 195.12 и 194.66 м.д. присутствуют два сигнала, характерные для двух различных карбонильных групп α-дикетонного фрагмента (рис. 1Б). Кроме перечисленных характерных сигналов между 108 и 140 м.д. обнаруживаются интенсивные сигналы, относящихся к 12 различным атомам углерода, пять из которых четвертичные.

Полученные *бис*-α-дикетоны III(а, б) были использованы для синтеза ПФХ (IV) в соответствии со схемой (2):



где R = H (IVа, IVв) и R = NO_2 (IVб).

Синтез ПФХ проводили в *м*-крезоле в течение 1 ч при 25°С, далее температуру реакционной смеси поднимали до 160°С и выдерживали в этих условиях еще 5 ч. Процесс протекал в гомогенных условиях и позволил синтезировать полимеры с относительно высокой приведенной вязкостью растворов ($\eta_{пр}$ = 0.79–0.92 дл/г).

Таблица 2. Спектральные характеристики промежуточных соединений I–III

Соединение	ν, $см^{-1}$, ИК	δ, м. д.	
		ЯМР ^1H	ЯМР ^{13}C
Iа	1071 (Ar–Br), 1283 (Ar–N)	7.34 (д, 4H); 7.28 (т, 2H); 7.06 (м, 3H); 6. 94 (д, 4H)	147.41 (C); 146.81 (C); 114.30 (C); 132.10 (CH); 129.40 (CH); 124.80 (CH); 124.50 (CH); 123.40 (CH)
Iб	1059 (Ar–Br), 1274 (Ar–N)	8.04 (д, 2H); 7.46 (д, 4H); 7.02 (д, 4H); 6.95 (д, 2H)	153.42 (C); 144.19 (C); 139.90(C); 114.30 (C); 132.10 (CH); 125.70 (CH); 125.00 (CH); 124.80 (CH)
IIа	2205 (C≡C)	7.67–7.63 (м, 4H); 7.56–7.51 (м, 4H); 7.47–7.36 (м, 8H); 7.25–7.08 (м, 7H)	89.83 (C≡C); 89.36 (C≡C); 117. 37 (C); 123.70 (C); 146.84 (C); 147.38 (C); 122.89 (CH); 123.52 (CH); 125.67 (CH); 128.27 (CH); 128.57 (CH); 129.82 (CH); 131.73 (CH); 132.60 (CH); 132.93 (CH)
IIб	2218 (C≡C)	8.09–8.05 (м, 2H); 7.52–7.45 (м, 8H); 7.35–7.33 (м, 4H); 7.13–6.93 (м, 8H)	155.32 (C); 148.12 (C); 139.90 (C); 123.40 (C); 114.35 (C); 89.47 (≡); 89.78 (≡); 133.05 (CH); 131.65 (CH); 128.60 (CH); 128.20 (CH); 125.70 (CH); 125.0 (CH); 123.77 (CH)
IIIа	1674 (C=O)	7.97 (д, 4H); 7.85 (д, 4H); 7.64 (т, 2H); 7.50 (т, 4H); 7.36 (т, 2H); 7.25 (т, 1H); 7.15 (т, 6H)	194.49 (CO); 192.54 (CO); 151.97(C); 144.92 (C); 132.96 (C); 127.40 (C); 134.71 (CH); 131.54 (CH); 130.11(CH); 129.83 (CH); 128.87 (CH); 127.12 (CH); 126.53 (CH); 122.45 (CH)
IIIб	1659 (C=O)	8.16 (д, 2H); 7.98–7.93 (м, 8H); 7.67 (т, 2H); 7.52 (т, 4H); 7.20 (д, 6H)	194.03 (CO); 192.36 (CO); 151.0 (C); 150.86 (C); 143.64 (C); 132.74 (C); 129.26 (C); 134.96 (CH); 131.86 (CH); 129.87 (CH); 128.97 (CH); 125.55 (CH); 124.51 (CH); 123.96 (CH)

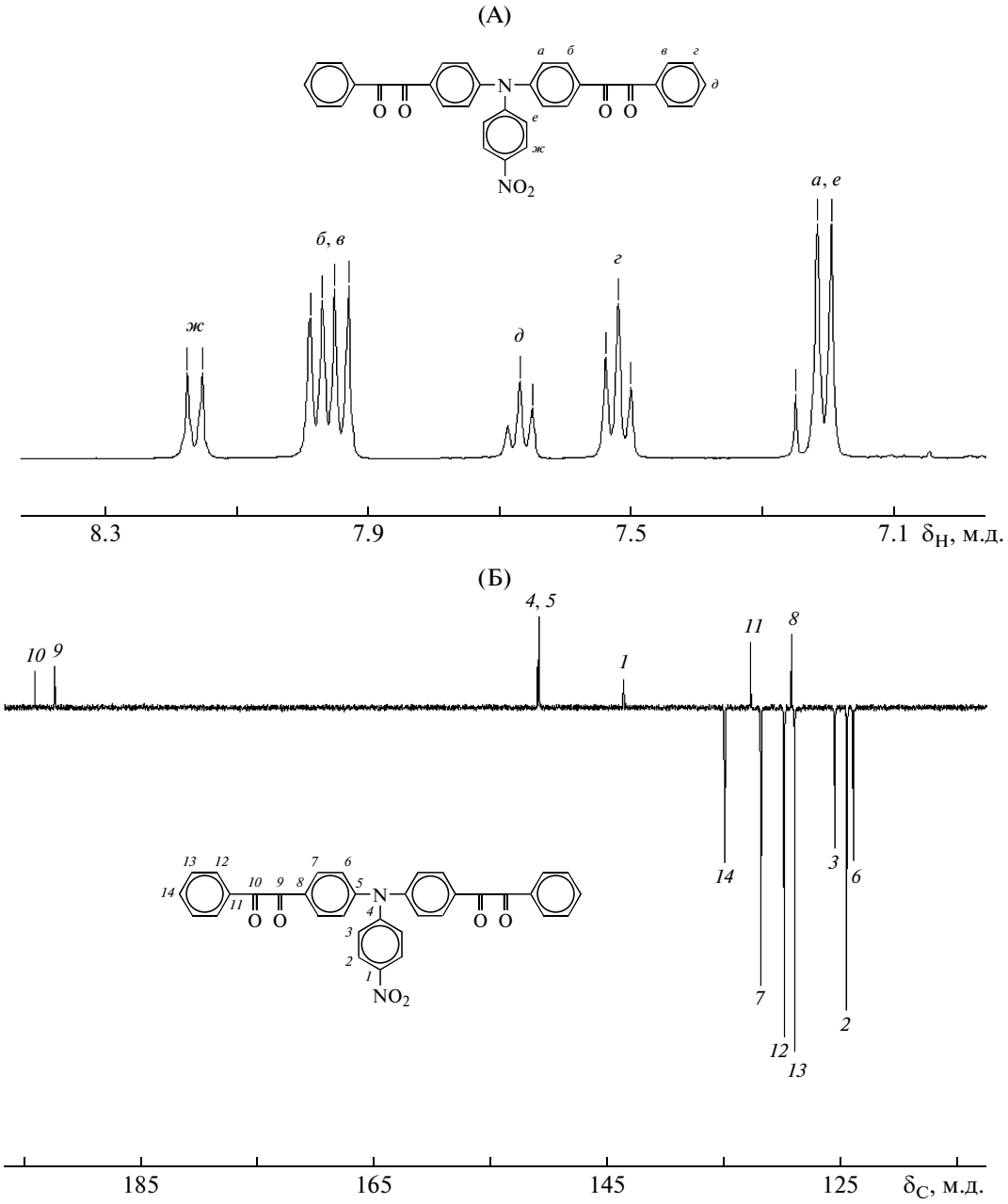
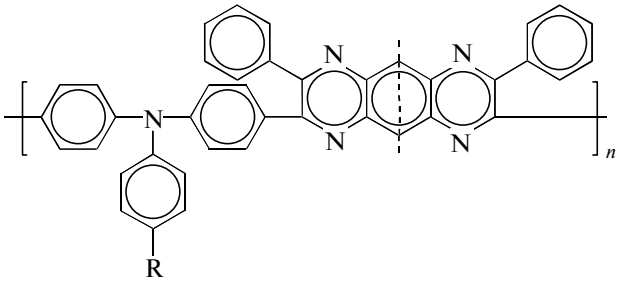
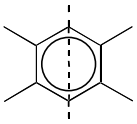
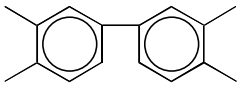
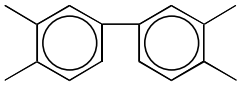
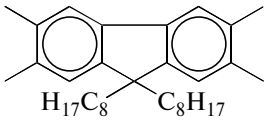


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{1}H (А) и ЯМР ^{13}C (Б) соединения IIIб.

Строение полимеров IV подтверждено данными ИК-фурье-спектроскопии. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения в области 1640–1645 см$^{-1}$, характерные для валентных колебаний связей CN в хиноксалиновых циклах, и отсутствуют полосы поглощения в области 1660–1680 и 3200–3400 см$^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям групп CO и NH_2 исходных соединений. Термические свойства полимеров IV исследованы методами ДСК и ТГА. Температура стеклования ПФХ, найденная из кривых ДСК, лежит в области 224–315°C. Температура 10%-ной потери массы, определенная методом ТГА в атмосфере аргона и на воздухе, находится в диапазоне 420–577 и 414–550°C соответственно. Из данных табл. 3 следует, что при введении в аминовую компоненту боковых алифатических групп понижается температура стеклования и разложения полимеров. Хорошая растворимость ПФХ в апротонных растворителях позволила получить из их растворов пленки (30 мкм) с прочностью на разрыв $\sigma = 85–95$ МПа и относительным удлинением при разрыве $\varepsilon = 8–10\%$.

Таблица 3. Некоторые характеристики ПФХ общей формулы



Полимер	–R		$\eta_{пр}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	T_c, °C	$T^*_{10\%}$, °C (ТГА, $\Delta T = 20$ град/мин)	Свойства пленок при растяжении	
						σ, МПа	ε, %
IVа	H		0.81	308	550/577	95	8
IVб	NO_2		0.92	315	507/529	90	8
IVв	H		0.79	224	414/420	85	10

* В числителе – на воздухе, в знаменателе – в аргоне.

Таблица 4. Некоторые оптические и электрохимические свойства полимеров IV

Полимер	$\lambda^{абс}_{макс}$, нм	$\lambda^{фл}_{макс}$, нм	$\lambda_{нач}$, нм	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	$E^{опт}$, эВ	$E_{1/2}$, эВ
IVа	435/432	535/530	495	5.40	2.89	2.51	1.04
IVб	410/405	600/560	482	5.61	3.04	2.57	1.25
IVв	450/445	535/533	510	5.28	2.85	2.43	0.92

Примечание. В числителе даны значения максимумов спектров поглощения и люминесценции в хлороформе ($c = 10^{-4}$ моль/л), в знаменателе – тонких пленок. ВЗМО и НВМО – высшие занятые и низшие вакантные молекулярные орбитали полимеров (НВМО = ВЗМО – $E^{опт}$). $E^{опт} = 1240/\lambda_{нач}$.

Оптические свойства ПФХ были исследованы с помощью ультрафиолетовой, видимой и фотолюминесцентной спектроскопии. Результаты спектральных данных представлены в табл. 4, а соответствующие спектры поглощения и флуоресценции ПФХ в растворе и тонких пленках показаны на рис. 2. Спектры поглощения сопряженных полимеров обнаруживают сильную абсорбцию с максимумами поглощения в растворе и тонких пленках в области 410–450 и

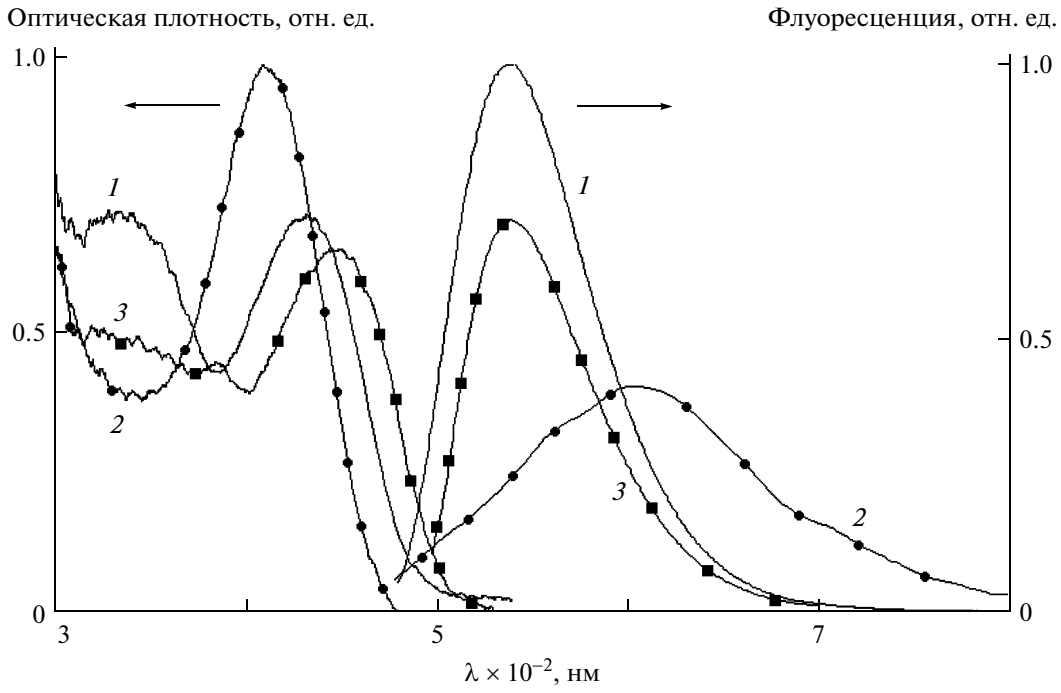


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции полимеров IVa (*1*), IVб (*2*), IVв (*3*) в хлороформе ($c = 10^{-4}$ моль/л).

405–445 нм, а максимумы спектров флуоресценции в тех же условиях находятся в области 535–600 и 530–560 нм соответственно. Электрохимические свойства полимеров исследовали с помощью циклической вольтамметрии. Результаты электрохимических исследовании приведены в табл. 4. Все полимеры обладают обратимыми, или частично обратимыми окислительно-восстановительными свойствами благодаря высокой электроактивности полимеров и обнаруживают редокс-пару в области $E_{1/2} = 0.92–1.25$ эВ. Типичные циклические вольтаммограммы для полимеров IVa и IVб приведены на рис. 3. ПФХ IVa обнаруживает одну обратимую окислительно-восстановительную пару при $E_{1/2} = 1.04$ В (рис. 3а), которую приписывают катион-радикалу R_1 при удалении электрона от атома азота трифениламинового фрагмента. Образование подобных катион-радикалов было идентифицировано с помощью ЭПР [12]. Ширину энергии запрещенной зоны ($E^{опт}$), энергии ВЗМО и НВМО полимеров определяли из потенциала полуволны ($E_{1/2}$) и $\lambda^{абс}_{нач}$ спектра поглощения пленок (табл. 4). В частности, для полимера IVa

$$E^{ВЗМО} = E_{(Fc/Fc+вак)} - E_{1/2,\ (Fc/Fc+)} + E^{ок}_{1/2} = 5.40 \text{ эВ},$$

где $E_{Fc/Fc+вак} = 4.8$ эВ ($E^{ВЗМО}_{(Fc/Fc+)}$ стандарт в вакууме); $E_{1/2,\ (Fc/Fc+)} = 0.44$ эВ (внешний редокс-стандарт); $E^{ок}_{1/2} = 1.04$ эВ (полимер IVa).

Из сопоставления электрохимических данных (табл. 4) обнаружено, что полимер IVв ($E_{1/2} = 0.92$ эВ) легче окисляется по сравнению с полимерами IVa ($E_{1/2} = 1.04$ В) и IVб ($E_{1/2} = 1.25$ эВ). По-видимому, введение электронодонорных групп понижает окислительный потенциал электроактивных полимеров.

Электрохромные свойства тонких пленок ПФХ изучали с помощью оптически прозрачного тонкослойного электрода, соединенного с UV-VIS-спектрометром. Типичные электрохромные спектры поглощения полимера IVб и IVв, записанные при различных потенциалах, представлены на рис. 4А и 4Б. При увеличении приложенного потенциала от 0 до 1.9 В в процессе окисления интенсивность характеристического пика при 410 нм, принадлежащего нейтральной форме ПФХ IVб, постепенно уменьшается и сдвигается до 391 нм, в то время как при 860 нм появляется широкий сигнал, который растет постепенно по мере увеличения приложенного потенциала благодаря образованию стабильного катион-радикала, приписываемого фрагменту триариламина. При этом

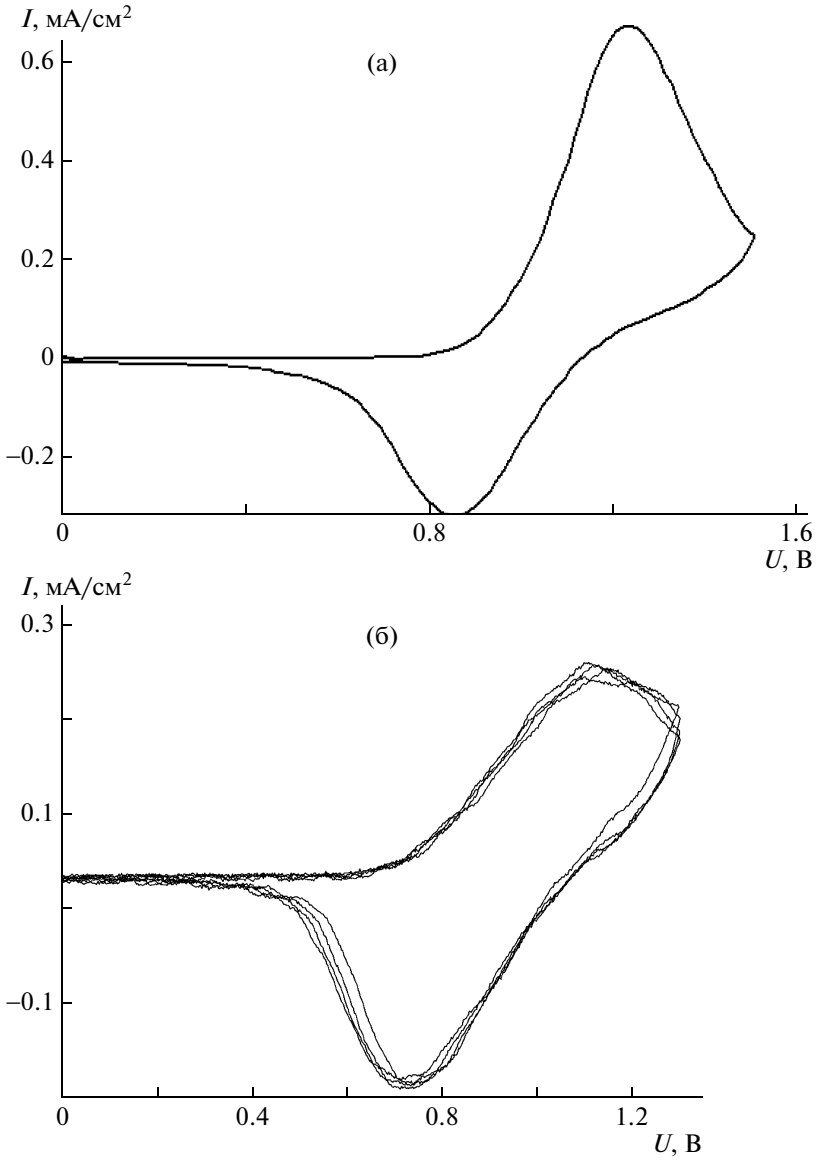
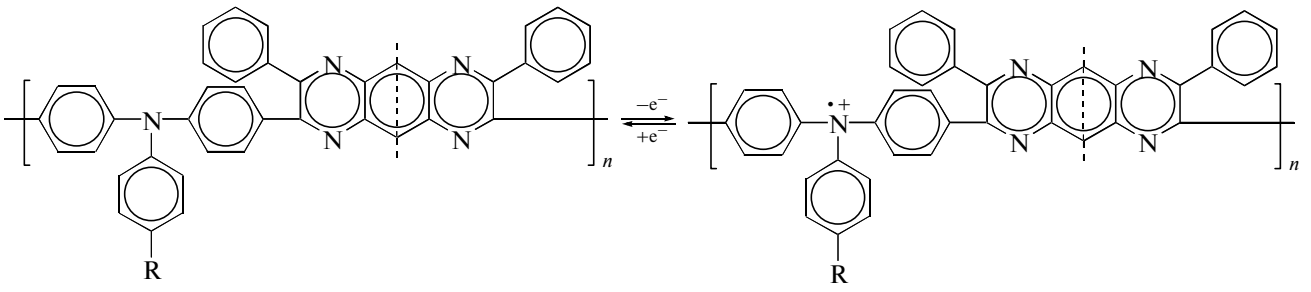


Рис. 3. Циклические вольтаммограммы ПФХ IVa (а) и IVб (б) в 0.1 М растворе тетрабутиламмоний перхлорат/ацетонитрил при скорости сканирования 50 мВ/с.

цвет пленки меняется от желтого (нейтральная форма) до бордово-красного (окисленная форма). Путь анодного окисления полимера IVб представлен схемой



Время переключения цвета (время окрашивания) оценивается с помощью ступенчатого потенциала и профиля поглощения (рис. 5) как время, необходимое для достижения 90%-ного

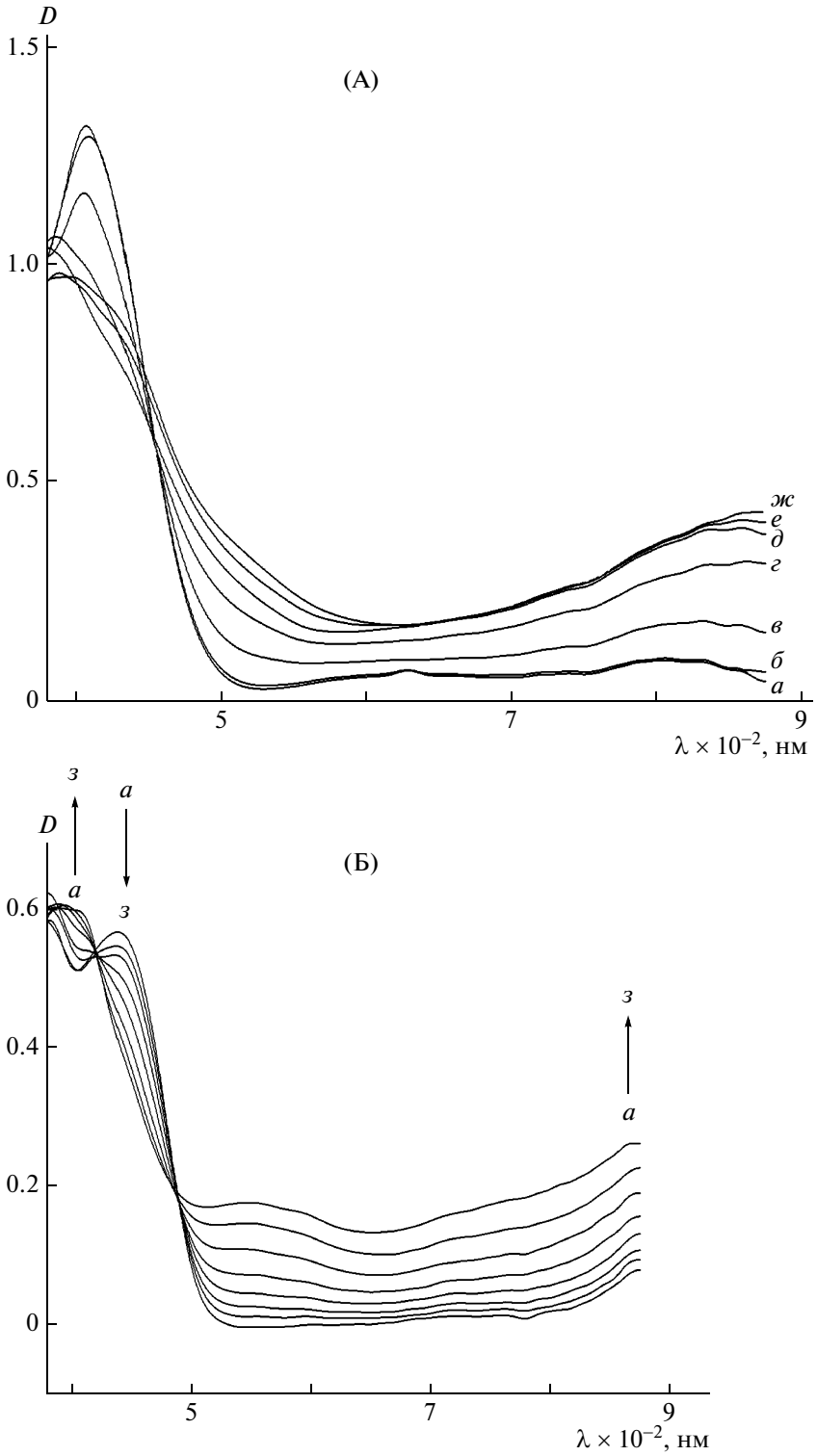


Рис. 4. Электронные спектры поглощения ПФХ IVa (А) и IVв (Б) в 0.1 М растворе тетрабутиламмоний перхлорат/ацетонитрил (относительно Ag/AgCI) при различных значениях потенциала *B*. А: *B* = 0 (*а*), 1.0 (*б*), 1.2 (*в*), 1.3 (*г*), 1.5 (*д*), 1.7 (*е*) и 1.9 (*ж*); Б: *B* = 0 (*а*), 0.9 (*б*), 0.95 (*в*), 1.0 (*г*), 1.05 (*д*), 1.1 (*е*), 1.15 (*ж*) и 1.20 (*з*).

изменения полного поглощения после приложения потенциала. Так, для полимера IVв (λ = = 800 нм) требуется 5.5 с при 1.1 В для переключения цвета и 0.9 с для обесцвечивания. Наблюдаемые UV-VIS абсорбционные изменения в полимерах являются полностью обратимыми

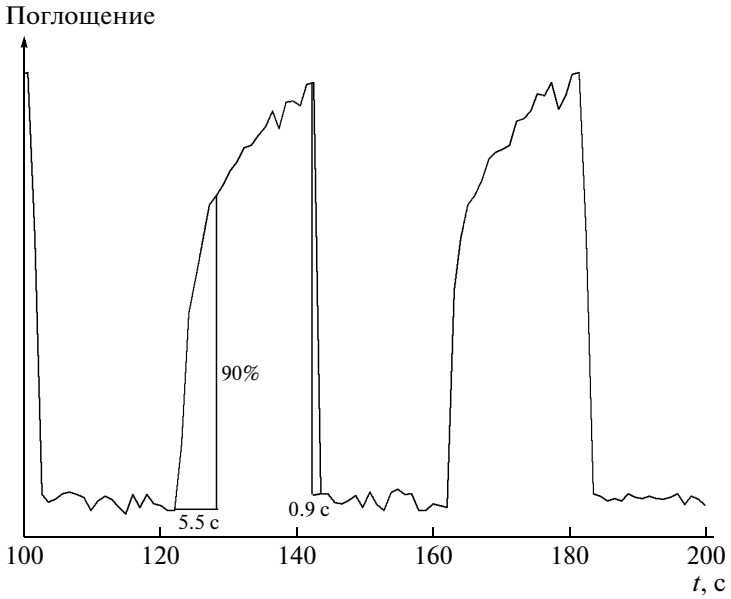


Рис. 5. Вычисление времени оптического переключения полимера IVв на длине волны 800 нм при приложении потенциала (0 ⇄ 1.1 В).

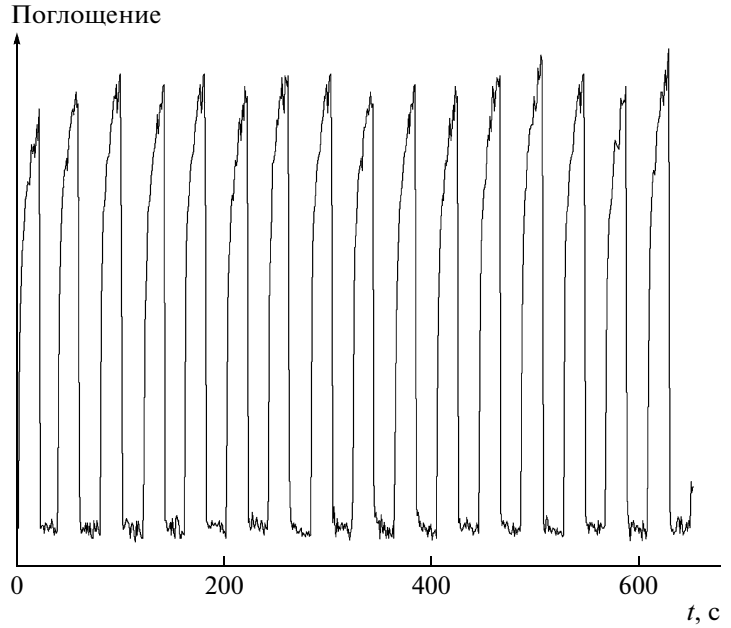


Рис. 6. Потенциальная шаговая абсорбометрия полимера IVв при ступенчатой подаче напряжения (0 ⇄ 1.1 В) при длине волны 800 нм в 0.1 М растворе тетрабутиламмоний перхлората/ацетонитрил с периодом 20 с.

процессами и связаны с сильным изменением цвета.

Благодаря хорошей адгезии между полимерной пленкой и поверхностью ITO электрода после 15 непрерывных циклов ПФХ обнаруживают высокую стабильность и обратимость электрохромных характеристик (рис. 6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C полученных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра “Perkin Elmer 1720-X”. Кривые ТГА и ДСК

снимали на приборах "Perkin Elmer TGA-7" и "Perkin Elmer DSC-7" при скорости нагревания 10 град/мин. Спектры поглощения в диапазоне 190–900 нм регистрировали на спектрофотометре "Varian Cary 50". Источник возбуждающего излучения – ксеноновая лампа L8253, входящая в состав блока излучателя с волоконно-оптическим выводом излучения "Hamamatsu LC-4". Спектры флуоресценции регистрировали с помощью спектрофотометра "Cary Eclipse". Измерения циклической вольтамметрии проводили на потенциостате-гальваностате IPC PRO "Эконикс" по стандартной трехэлектродной схеме в атмосфере аргона. Рабочим образцом служили пленки исследуемых полимеров, нанесенные на поверхность стекла с покрытием ITO. В качестве электрода сравнения использовали AgCl электрод, противоэлектродом служил платиновый электрод. Скорость сканирования 50 мВ/с. Пленки исследуемых полимеров получали с помощью центрифуги. Субстратом служило стекло с покрытием ITO (сопротивление 6–15 Ом/см^2). Раствор полимера (10 мг/мл в ДМФА) наносили на подложку, закрепленную на вращающейся (1000 об/мин) платформе. Толщина полученных пленок составляла около 100 нм.

***Бис*-(4-бромфенил)фениламин (Ia).** В двугорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали 12.27 г (50 ммоль) трифениламина, 17.80 г (100 ммоль) N-бромсукцинимида и 250 мл свежеперегнанного ДМФА. Реакционную смесь перемешивали два дня при комнатной температуре. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный вязкий раствор выливали в воду, экстрагировали хлористым метиленом и высушивали безводным сульфатом магния. Растворитель упаривали. Полученную вязкую жидкость очищали колоночной хромотографией (этилацетат : гексан = 1 : 10). Выход 19.75 г (98%).

***Бис*-(4-фенилэтинил)фениламин (IIa).** В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой и вводом для аргона, помещали 13.47 г (33.41 ммоля) соединения I, 6.82 г (66.82 ммоля) фенилацетилена, 0.4 г трифенилфосфина, 0.3 г $(PPh_3)_2PdCl_2$, 0.3 г CuI и 250 мл триэтиламина после чего реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона 10 ч. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток кристаллизовали из гексана. Выход 11.30 г (76%).

***Бис*-(4-фенилглиоксалил)фениламин (IIIa).** В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 7.57 г (17 ммоля) соединения II, 11.56 г (73.15 ммоля) перманганата калия, 14.17 мл воды, 5.3 мл уксусной кислоты, 350 мл ацетона и кипятили 2.5 ч. В ходе реакции обильно выделялся черный осадок MnO_2. После завершения реакции осадок отфильтровывали и промывали дважды ацетоном. Затем из фильтрата отгоняли растворитель на роторном испарителе. Остаток промывали дистиллированной водой до нейтральных реакции, сушили и кристаллизовали из гептана, получая ярко-желтые кристаллы. Выход 8.39 г (96.8%).

***Бис*-(4-бромфенил)(4'-нитрофенил)амин (Iб)** синтезировали аналогично соединению Ia, начиная от (4-нитрофенил)дифениламина. Получили ярко-оранжевые кристаллы. Выход 21.43 г (95.7%).

***Бис*-(4-фенилэтинил)(4-нитрофенил)амин (IIб)** синтезировали аналогично соединению IIa, начиная от *бис*-(4-бромфенил)(4'-нитрофенил)амина. Получили ярко-оранжевые кристаллы. Выход 11.67 г (71.3%).

***Бис*-(4-фенилглиоксалил)(4-нитрофенил)амин (IIIб)** синтезировали аналогично соединению IIIa, начиная от *бис*-(4-фенилэтинил)(4-нитрофенил)амина IIб. Выход 8.96 г (95.1%).

Синтез полифенилхиноксалина IVa. В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 0.2143 г (1 ммоль) 3,3',4,4'-тетрааминодифенила, 0.5096 г (1 ммоль) *бис*-α-дикетона IIIa и 2.5 мл *м*-крезола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 2 ч, далее температуру поднимали до 170°C и нагревали в этих условиях 5 ч. Затем раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток ацетона. Осадок полимера отфильтровали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C. Приведенная вязкость ПФХ IVa составила 0.81 дл/г в *м*-крезоле при концентрации 0.5 г/дл и 25°C. Аналогично синтезировали ПФХ IVб и ПФХ IVв, характеристики которых приведены в табл. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beaujuge P., Reynolds J.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 268.
2. *Han-Yu Wu, Kun-Li Wang, Der-Jang Liaw, Kueir-Rarn Lee, Juin-Yin Lai* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. № 7. P. 1469.

3. *Yu W., Pei J., Huang W., Heeger A.* // Chem. Commun. 2000. V. 8. P. 681.
4. *Beaupre S., Dumas J., Leclerc M.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 17. P. 4011.
5. *Liou G., Lin H.* // Macromolecules. 2005. V. 42. № 1. P. 125.
6. *Liou G., Chang Ch.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 5. P. 1667.
7. *Yen H., Liou G.* // Organic Electronics. 2010. V. 11. № 2. P. 299.
8. *Cheng S., Hsiao S., Su T., Liou G.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 307.
9. *Ogino K., Kanagae A., Yamagushi R., Sato H., Kurtaja J.* // Macromol. Rapid. Commun. 1999. V. 20. № 2. P. 103.
10. *Jung S.H., Suh D.H., Cho H.N.* // Polym. Bull. 2003. V. 50. № 4. P. 251.
11. *Zhan X., Liu Y., Wu X., Wang Sh., Zhu D.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 7. P. 2529.
12. *Gerson F., Scholz M., Hansen H., Uebelhart P.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1995. P. 215.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 792–802

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:535.3:547.466.63

NOVEL OPTICALLY ACTIVE POLY(AMIDE-IMIDE)S DERIVED FROM *L*-ASPARTIC ACID[1]

© 2011 г. Mohammad Reza Zamanloo, Golamhassan Imanzadeh, Yagoub Mansoori, and Mohammad Hassan Karimi

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

e-mail: mrzamanloo@uma.ac.ir

Received August 2, 2010

Revised Manuscript Received December 3, 2010

Abstract—2,6-Bis-(2,5-dioxo-tetrahydro-N-(4-carboxyphenyl)pyrrol-3-yl)-pyrrolo[3,4-f]isoindole-1,3,5,7-teraone, a chiral diacid, was prepared from pyromellitic anhydride and *L*-aspartic acid in a three steps reaction pathway. The polycondensation reactions of the monomer with aromatic diamines were carried out in direct condensation reaction conditions. The synthesized poly(amide-imide)s had inherent viscosities in the range of 0.30–0.80 dl/g. Identification of all of the products were performed by conventional analytical techniques such as TLC, IR and ^{1}H NMR/^{13}C MR spectroscopy. Thermoanalytical techniques (TGA/DSC) showed useful levels of thermal stability, associated with relatively high glass transition temperatures and carbonized residues in excess of 40% at 600°C for the synthesized polymers. Amorphous morphology was obtained based on XRD patterns and DSC traces. The polymers were soluble in a variety of polar organic solvents and afforded transparent and relatively flexible to brittle films by solution casting.

INTRODUCTION

Optically active polymers (OAP) are principally synthesized by asymmetric polymerization in chain growth reactions or polycondensation of chiral functional monomers. They have found interesting attention and more applications because of their specific properties related to their special chiral structure [1, 2]. These polymers can establish different interactions with chiral molecules, resulted to applications such as creating chiral media at asymmetric synthesis for increasing stereoselectivity or obtaining stereospecificity [3–5], chiral stationary phase (CSP) or membrane counterparts in chromatographic separations of enantiomers [6–11]. They have also been used as chemosensors or responsive polymers in chiroptical materials [12–16].

Interning amino acid unites as naturally occurring precursors in monomer structure is one of the most important methods for the synthesis of optical active polymers. These building blocks can act both as an auxiliary in creating chirality and also as controlling some higher order conformational structures because of ability to intramolecular hydrogen bonding. In fact, amino acid residues in protein chains have the most important role in constructing their specific conformational structures which responsible for their special properties. It is an exciting challenging to mimic these protein-like abilities in synthetic polymers [17].

Amide and imide functional groups are polar organic units that can create strong dipolar and hydrogen bonding interactions between molecules. So, polyamides and polyimides are classified as chemically and physically stable materials due to many effective inter-chain interactions. The synthesis of polymers containing aliphatic moieties with these hard linkages can modify the properties of desired materials. Polymers derived from amino acids are located in this area. On the other hand, it can be accessed to suitable properties in all polymeric compounds using copolymerization processes. In this case, poly(amide-imide)s are the most interesting polymeric types which combine the structural properties of polyamides (PAs) and polyimides (PIs) such as the relative flexibility and ability to hydrogen bonding of the former compared to the rigid and planer nature of the later [18–20].

In continuing to our researches about optically active polymers [21–23], in the present study, we wish to report the synthesis and characterization of a series of optically active poly(amide-imide)s derived from *L*-aspartic acid. 4-Amino benzoic acid was used in monomer designing because of its aromatic character which is effective in direct polycondensation reactions by triphenylphosphate (TPP) [24]. Transformation of the amino acid as a cyclic and stable imide functionality is another feature of our synthesized monomer. The reactivity of desired compound was evaluated in a model reaction. All of polymerizations were performed using TPP as a condensing agent in the presence of $CaCl_2$ as an improver of polarity of the reaction media for better solubility of the components.

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

EXPERIMENTAL

Materials and Equipments

The chemicals were purchased from Merck Chemical Co., Fluka Chemical Co., and Aldrich Chemical Co. All materials were purified according to the standard procedures. The reaction solvent, N,N'-Dimethyformamide (DMF) and N-Methylpyrrolidinone (NMP) was stored on 4 Å molecular sieves after drying with CaH_2 and vacuum distillation.

Infrared spectroscopic measurements were performed with a Buck Scientific IR Spectrometer using KBr as the sample diluent. Vibrational transition frequencies are reported in wave number (cm^{-1}). Band intensities are assigned as weak (w), medium (m) and strong (s). Proton and carbon nuclear magnetic resonance (^1H NMR and ^{13}C NMR) spectra were recorded with a Bruker MSL-400 (400 and 100 MHz) NMR spectrometer. Tetramethylsilane (TMS) was used as an internal reference. Multiplicities of proton resonances are designated as singlet (s), multiplet (m) and broad (br). Inherent viscosities were measured by a standard capillary procedure using a Cannon Fenske Routine Viscometer (Germany). The specific rotations ($[\alpha]_D$) were measured on a Kruss automatic digital polarimeter P3002 (Germany) with a sodium lamp as a light source (wavelength = 589 nm) at room temperature. Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetric (DSC) data for the polymers were taken on TGA-PYRIS-1 and NETZSCH DSC 200 F3 instruments respectively under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min. Wide angle X-ray diffractions were obtained on thin films with a D500 Siemens diffractometer with a nickel filter, a wavelength of 1.54 Å using copper radiation, a graphite monochromator, and the scanning was between the angles of 5–50 2θ. Elemental analyses were performed on a CHN-O-Rapid FOSS instrument (Elementar, Germany).

Monomer Synthesis

2-[6-(1,2-Dicarboxy-ethyl)-1,3,5,7-tetraoxo-3,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrrolo[3,4-f]isoindol-2-yl]-succinic acid (4)

In a round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar, pyromellitic dianhydride (**1**) 1.000 g, (4.58×10^{-3} mol) and *L*-aspartic acid (**2**) 1.220 g, (9.17×10^{-2} mol) were suspended in 20 ml of the mixture of acetic acid and DMF (6 : 14). The mixture was stirred at room temperature for overnight, and then refluxed for 9 h. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was poured into 50 ml of cooled acetone. The white precipitate was filtered off, washed with acetone and vacuum dried to give 2.050 g (quantitative yield) of tetra-acid (**4**). Mp: 245–248°C, dt: >300°C, $[\alpha]_D^{25} = +36.5°$ (0.050 g in 10 ml H_2O). IR(KBr): 3470 (m), 3360 (s, br), 1771 (m), 1720 (s), 1712 (s), 1595 (m), 1516 (m), 1462 (m), 1385 (s), 1305 (m), 1225 (m), 1185 (m), 1110 (m), 978 (w), 910 (m), 865 (m), 720 (m), 630 (m) cm^{-1}. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, TMS): δ 2.77 (dd, 2H, J = 5.0 Hz and J = 16.3 Hz), 3.55 (dd, 2H, J = 9.3 Hz and J = = 16.3 Hz), 4.95 (dd, 2H, J = 5.0 Hz and J = 9.3 Hz), 8.27 (s, 2H), 8.30–8.38 (s, br, 2H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6, TMS): δ 35.14, 49.91, 118.77, 137.69, 166.38, 170.58, 172.69 ppm. Elemental analysis calculated for $C_{18}H_{12}N_2O_{14}$: C, 48.22%; H, 2.68%; N, 6.25%; Found: C, 47.58%; H, 2.12%; N, 5.91%.

2,6-Bis-(2,5-dioxo-tetrahydrofuran-3-yl)-pyrrolo[3,4-f]isoindole-1,3,5,7-teraone (5)

Tetra-acid (**4**) 1.000 g, (2.23×10^{-3} mol) together with 10 ml of acetic anhydride was placed in a round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar and drying tube. The mixture was stirred at 70°C for overnight, and then the excess of solvent was removed under reduced pressure. Cooled dichloromethane, 100 ml, was added to the residue to precipitate the white compound which was filtered off and vacuum dried to give 0.850 g (93.0%) of dianhydride (**5**). Mp: 216–219°C, $[\alpha]_D^{25} = +42.5°$ (0.050 g in 10 ml DMF). IR(KBr): 3650 (w), 3550 (w), 3110 (m), 3060 (m), 2950 (m), 1810 (s), 1780 (s), 1720 (s), 1490 (m), 1380 (s), 1275 (s), 1250 (s), 1170 (m), 1120 (s), 1000 (m), 910 (s), 860 (m), 700 (w), 645 (m), 635 (m) cm^{-1}.

2,6-Bis-(2,5-dioxo-tetrahydro-N-(4-carboxyphenyl)pyrrol-3-yl)-pyrrolo[3,4-f]isoindole-1,3,5,7-teraone (7)

1.000 g (2.43×10^{-3} mol) of dianhydride (**5**), 0.670 g (4.86×10^{-2} mol) of *p*-amino benzoic acid (**6**) and 15 ml of DMF were placed in a round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar. The mixture was stirred at 70°C for 6 h, and then 10 fold molar acetic anhydride was added to the reaction mixture together with heating at 90°C for additional 3 h. The reaction mixture was poured into 100 ml of cooled water after concentrating in vacuum. The white precipitate was filtered off, washed well with water and dried in vacuum to give 1.550 g (95.0%) of diacid (**7**). Mp: 250–253°C, dt: >300°C, $[\alpha]_D^{25} = +29.7°$ (0.050 g in 10 ml DMF). IR(KBr): 3650–2560 (s, br), 2950 (m), 2920 (m, sh), 1780 (m), 1720 (s), 1675 (m), 1470 (w), 1380 (s), 1340 (w), 1250 (m), 1190 (m), 1170 (m), 1120 (m), 990 (w), 930 (w), 860 (m), 720 (m), 630 (w) cm^{-1}. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, TMS): δ 3.22 (dd, 2H, J = 5.0 Hz and J = 18.4 Hz), 3.34 (dd, 2H, J = = 9.6 Hz and J = 18.3 Hz), 5.54 (dd, 2H, J = 5.0 Hz and J = 9.6 Hz), 7.46 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 8.11 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 8.39 (s, 2H) ppm. ^{13}C MR (100 MHz, DMSO-d_6, TMS): δ 33.48, 47.43, 118.32, 126.63, 130.10, 135.50, 136.78, 139.55, 165.17, 166.51, 172.70, 173.47 ppm. Elemental analysis calculated for

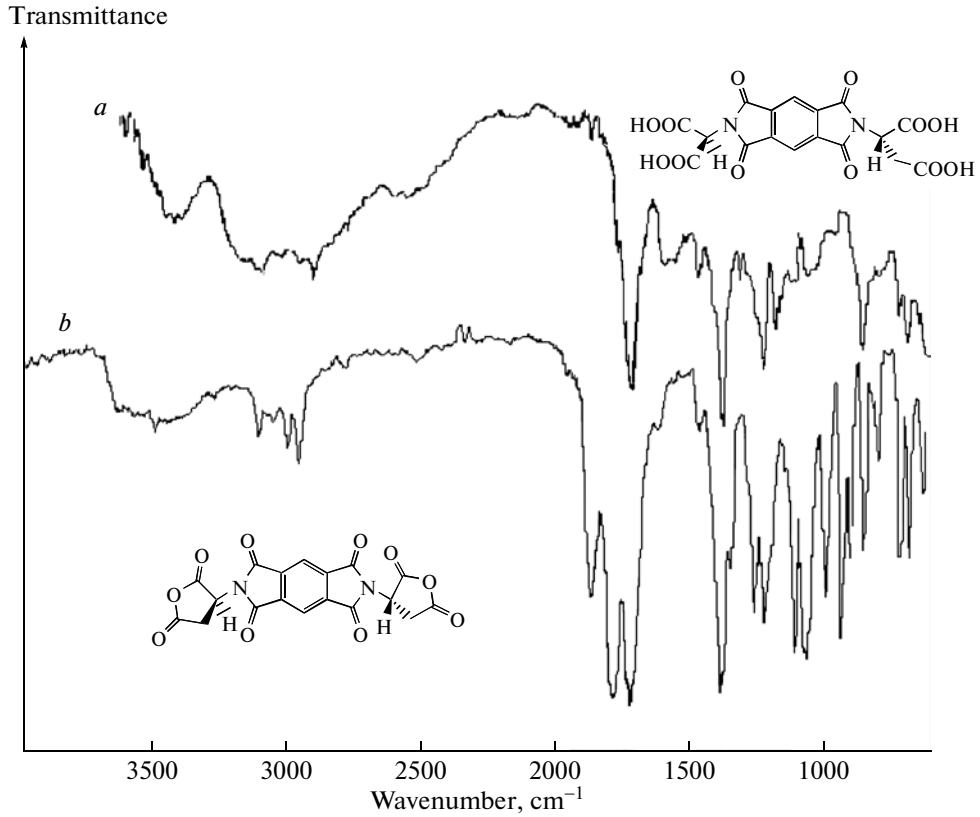


Fig. 1. IR (KBr) spectra of (*a*) tetra-acid **(4)**, (*b*) dianhydride **(5)**.

$C_{32}H_{18}N_4O_{12}$: C, 59.08%; H 2.79%; N, 8.61%; Found: C, 58.12%; H, 2.12%; N, 8.06%.

Model Reaction

A mixture of 0.270 g (4.15×10^{-4} mol) of diacid compound (**7**), 0.089 g (8.30×10^{-4} mol) of *p*-toluidine (**8**), 0.25 ml (9.60×10^{-4} mol) of triphenyl phosphite (TPP) and 0.035 g of $CaCl_2$ was placed in a round-bottomed flask equipped with a magnetic stirrer and a moisture protected condenser. NMP, 4.00 ml, together with 0.50 ml of pyridine was added to the reaction mixture and then was heated at 110°C for 5 h. The reaction mixture was worked up by pouring into 50 ml of methanol. The precipitate was filtered off, washed well with non-solvent and water. Model compound (**9**) was obtained after drying under vacuum (0.320 g, 93.0%). Dt: >300°C, $[\alpha]_D^{25}$ +32.4° (0.050 g in 10 ml DMF). IR(KBr): 3330 (m), 3079 (w), 2955 (w), 1775 (m), 1725 (s), 1651 (s), 1600 (m), 1515 (s), 1380 (s), 1320 (m), 1200 (m), 1180 (m), 1160 (m), 930 (w), 845 (w), 816 (m), 720 (m), 700 (m) cm^{-1}. Elemental analysis calculated for $C_{46}H_{32}N_6O_{10}$: C, 48.22%; H 2.68%; N, 6.25%; Found: C, 47.52%; H, 2.90%; N, 6.05%.

Polymer Synthesis

The polycondensation reactions were evaluated to optimize the reaction parameters. Typical procedure is as follows: a mixture of 0.500 g (7.69×10^{-4} mol) of diacid (**7**), 0.154 g (7.69×10^{-4} mol) of diamine (**10a**), 0.50 ml (1.91×10^{-3} mol) of TPP, 0.175 g of $CaCl_2$, 6.00 ml of NMP and 0.60 ml of pyridine was heated with stirring at 100°C for 6 h. The reaction mixture was worked up by pouring the viscose product into 100 ml of methanol with constant stirring, producing a stringy precipitate that was filtered off, washed thoroughly with non-solvent and water. The polymeric product **(PAI11a)** was obtained after drying under vacuum for 5 h (0.580 g, 94.0%, $[\alpha]_D^{25} = +26.8°$, 0.050 g in 10 ml DMF). The inherent viscosity of the poly(amide-imide) was 0.52 dl/g, measured at concentration of 0.5 g/dl in DMF at 25°C. The other poly(amide-imide)s were prepared in the optimized conditions obtained for **PAI11a**.

Preparation of Polymer Films

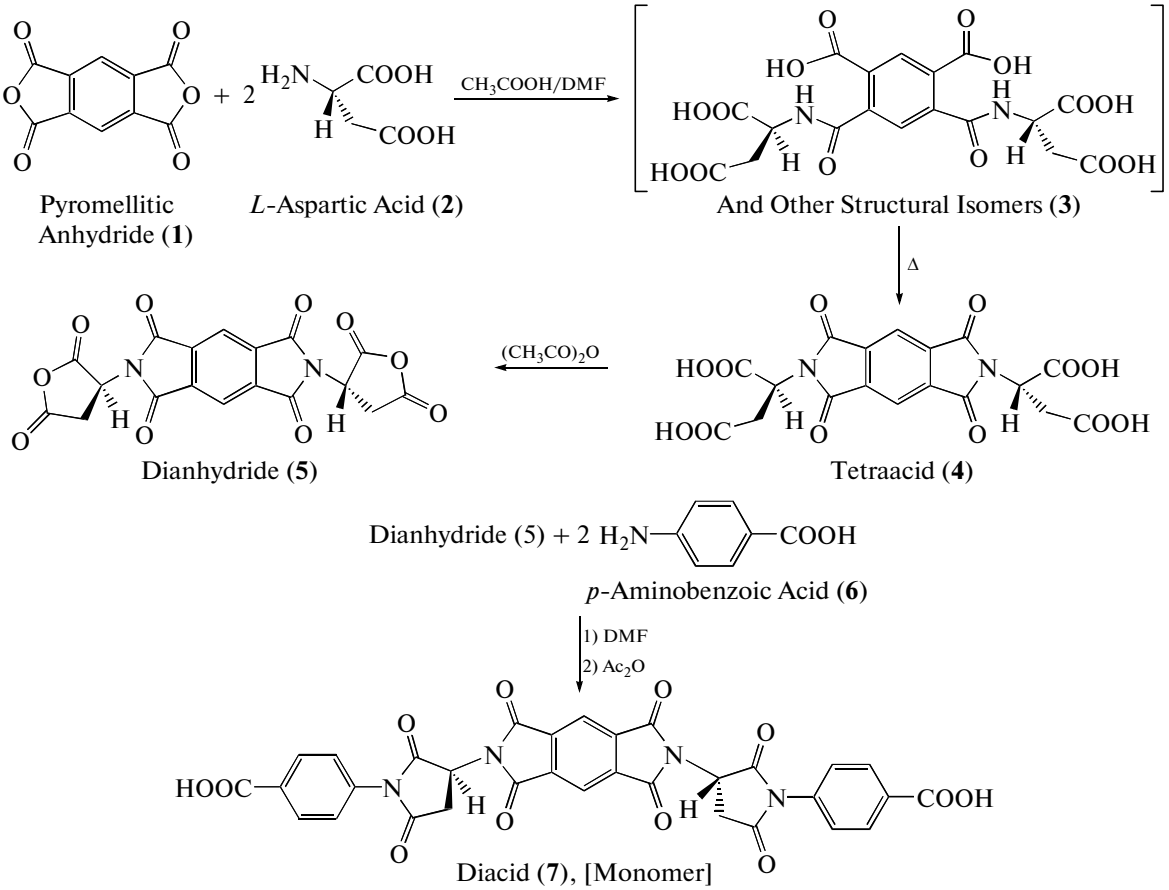
A solution of 0.20 g of the polymer in 2 ml of DMF was made to afford an approximate 10 wt% solution. After the polymer was dissolved completely, the solution was poured into a petri dish, which was placed in ambient temperature overnight and then at 50°C vacuum

oven to remove the most of solvent. The semi-dried polymer film was stripped off from the glass surface by immersing in water and then further dried in a vacuum oven at 100°C for 8 h. The obtained films had about 0.08 mm in thickness and were used for X-ray diffraction measurements, solubility tests and thermal analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Monomer Synthesis

Compound (**7**) as a diacid monomer was prepared by a three-step reaction pathway as shown in Scheme 1. Pyromellitic anhydride (**1**) was reacted with two equimolar of *L*-Aspartic acid to produce tetra-acid (**4**) after exerting dehydration conditions. According to our earlier works [21–23], the reaction was investigated in different solvents, such as HOAc, HOAc/Py, Toluene/TEA, DMF, and HOAc/DMF under heating. The best result achieved in the later case. The amic-acid intermediate, a mixture of three structural isomers, (**3**) was converted to tetra-acid (**4**) without isolation.



Scheme 1

In the next step, the last compound was dehydrated to dianhydride (**5**) using acetic anhydride as a suitable dehydrating agent and then the monomer (**7**) was produced upon the reaction of compound (**5**) with *p*-aminobenzoic acid. The following of the second reaction by TLC technique was difficult, because of the low solubility of the reactants. So, the traditional infrared spectroscopy was confirmed us the conversion of tetra-acid to dianhydride (**5**).

The chemical structure, purity and optical activity of all resulting compounds were approved using IR, NMR spectroscopy, optical rotation measurement and elemental analysis techniques. The IR spectrum of compound (**4**), Fig. 1a, depicts the characteristic peaks of imidic functions at 1718 and 1770 cm^{-1} for carbonyl stretching's and at 1380 and 720 cm^{-1} for imide ring vibrations. Carboxyl groups showed a broad and strong peak in the range of 3360–2440 cm^{-1}.

The ^1H MR (400 MHz) spectrum of tetra-acid (**4**) has the expected pattern. The compound has a C_2

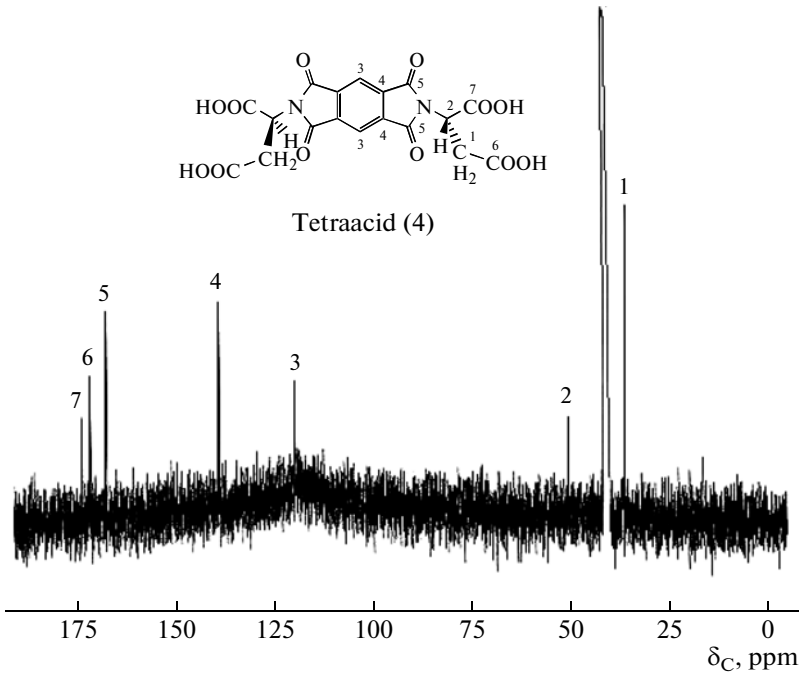
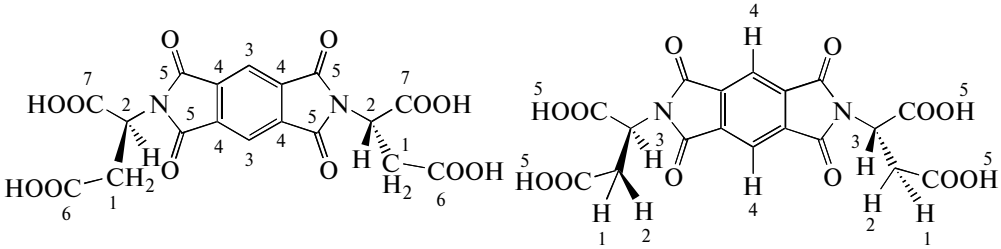


Fig. 2. ^{13}C NMR (DMSO-d_6 100 MHz) spectrum of tetra-acid (**4**).

symmetry axis which simplifies the appearance of the spectrum. There is a clear diastereotopic relation between the methylene hydrogens (**1** and **2**) which results to a geminal coupling. So we see a doublet of doublet pattern for each of the desired hydrogens. In ^{13}C NMR spectrum (100 MHz) of the compound, Fig. 2, it is identified seven distinct peaks for seven types of carbon atoms. It is noted that only one signal is observed for all imide carbonyl groups. Apparently, chirality has not affected the chemical shift of carbonyl carbons. Descriptions for NMR assignments are shown in Scheme 2.



Scheme 2

The disappearance of strong-broad carboxylic acid hydroxyl peak and appearance of new peaks in carbonyl absorption area, 1780–1720 cm^{-1}, in the IR spectrum of dianhydride (**5**), Fig. 1b, confirmed a complete conversion of tetra-acid (**4**) to the product.

Finely compound (**7**) could be recognized using its infrared and NMR spectra. In the ^1H MR (400 MHz) and ^{13}C MR (100 MHz) spectra we can see the similar pattern of couplings relative to the spectrum of tetra-acid (**4**). Figure 3 illustrates the ^1H MR spectrum of diacid monomer. It should be noted that the signals of diastereotopic hydrogens, H_1 and H_2, appear as doublet of doublet included in water signal.

In order to elucidate the retention of chirality in reaction conditions, polarimetric measurements were utilized which showed optical rotation in all three synthesized compounds **4**, **5**, and **7**.

Model Reaction

A model reaction, Scheme 3, between monomer and *p*-toluidine (**8**) was conducted to investigate the reactivity of desired compound as a monomer toward aromatic amines in polycondensation reaction conditions. The model compound (**9**) can be used as a reference for structural characterization of corresponding

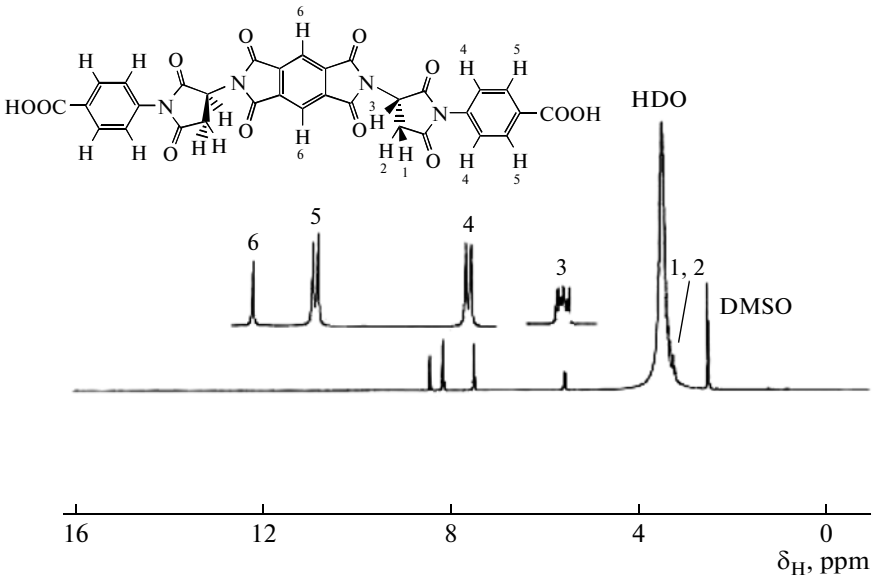
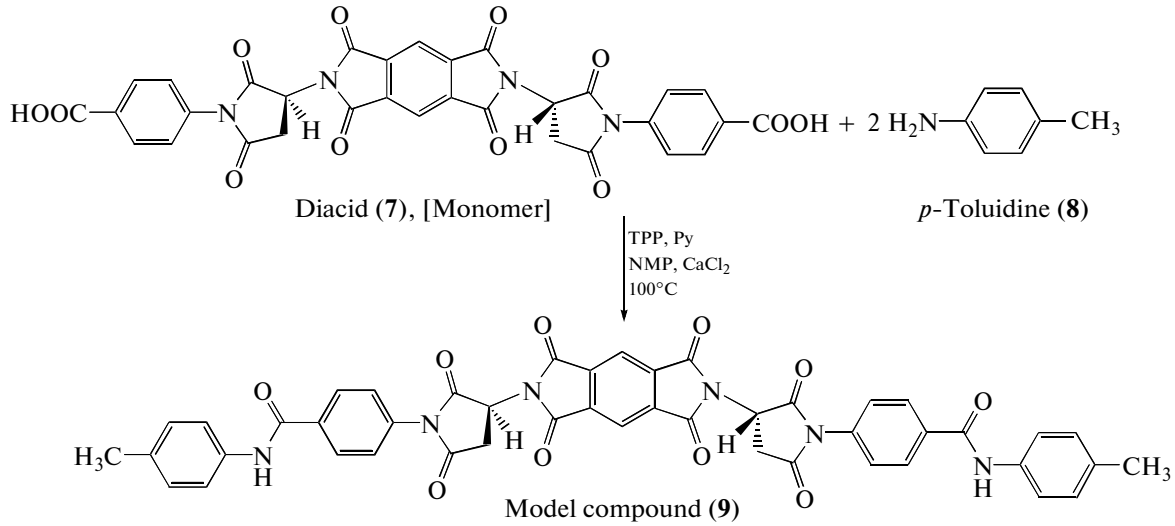


Fig. 3. ^{1}H MR (DMSO-d_6 400 MHz) spectrum of monomer (**7**).

polymers and illustration of retention of chirality under polymerization conditions. Characterization of model product was achieved by TLC technique, IR and optical rotation measurements.

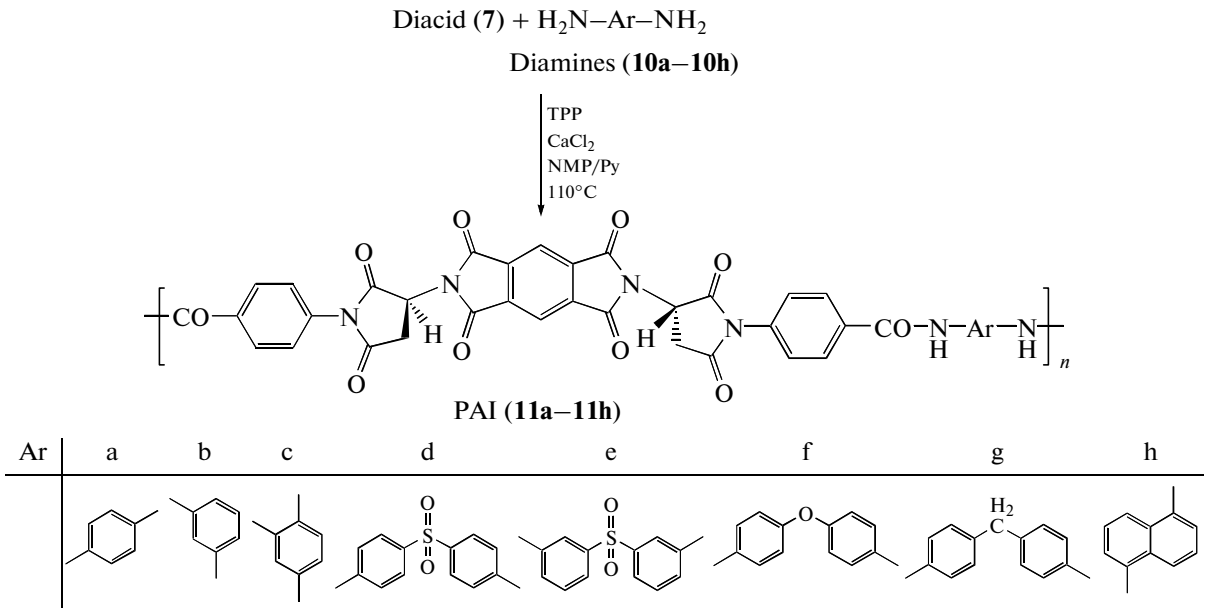


Scheme 3

The appearance of a relatively sharp peak at 3330 cm^{-1} due to amide band together with disappearance of carboxylic hydrogen bonding peak clearly confirmed the formation of the model compound. It possessed optical rotation, demonstrated the retention of chirality under the reaction conditions. Model reaction was performed to optimize the process conditions for high yield, low reaction time and temperature without over heating.

Polycondensation Reactions

Based on the results of the model reaction, a typical polycondensation was performed under phosphorylation reaction conditions of an equimolar mixture of diacid monomer (**7**) and aromatic diamine (**10a**), Scheme 4.



Scheme 4

Inorganic salts such as $CaCl_2$ and LiCl improve the polarity of the reaction solvent and solubility of macromolecules, needed to continuing chain growth. The polymerization reactions proceeded homogenously and transparent as a viscose solution, and the resulting products were isolated as stringy or powder form.

Table 1 represents the results of some polymerizations performed with different reaction parameters for PAI-**11a**. Good yield and viscosity as criterions of polymer growing have obtained for 10% (w/v). In long reaction time or at high temperature, the obtained products showed low solubility in polar organic solvents such as DMF, DMAc or their 5% $CaCl_2$ solutions.

Some of the physical properties of all synthesized PAIs associated with polycondensation yields are shown in Table 2.

Polymer Characterization

Characterizing the amide formation in the polycondensation process was performed by means of IR spectroscopy. The most distinctive features of the infrared spectra of all polymers are the characteristic bands of amide groups appeared around 3350 cm^{-1} (N–H), an overlapped peak at 1700 cm^{-1} (C=O stret.) and NH bending frequency at 1590 cm^{-1}, which are apparently demonstrated from the IR spectra of model compound (**9**). All of other absorption peaks were those expected for imide ring and other functional groups. Figure 4 shows a typical IR spectrum. On the other hand, elemental analysis values of the resulting PAIs showed a little inconsistency between the calculated and found data. This may be due to the moisture and solvent intakes in the hydrophilic PAIs, which is identified in their thermograms.

Optical rotation measurements of the synthesized PAIs in DMF using D-line of sodium lamp clarified

Table 1. Reaction results for PAI-**11a** synthesis in different reaction conditions

No	Solvent Volume[a], ml	Time, h	T, °C	Yield, %	η_{inh}[b], dl/g
1	0.5 (20)	6	100	85.6	0.25
2	1.0 (10)	6	100	94.0	0.52
3	1.5 (6.7)	6	100	86.4	0.40
4	1.0 (10)	6	115	90.4	–[c]
5	1.0 (10)	6	135	92.0	–[c]
6	1.0 (10)	4	100	86.4	0.40
7	1.0 (10)	4	120	88.0	0.47

[a] Numbers in parentheses are monomer concentration (w/v).
[b] Measured at a concentration of 0.5 g/dl in DMF at 25°C.
[c] Partially-soluble in DMF, DMAc or their 5% $CaCl_2$ solutions.

Table 2. Reaction results and some physical properties of PAIs(**11a–11h**)

Polymer Code	Yield, %	η_{inh}[a], dl/g	T_D[b], °C	Film[c]	$[\alpha]_D^{25}$	Characteristic IR absorptions, cm^{-1}
PAI-**11a**	94.0	0.52	323	No shattered, Flexible	−26.8	3380 (m), 3360 (s), 1798 (m), 1720 (s), 1659 (s), 1599 (m), 1490 (s), 1370 (s), 1213 (s), 1104 (m), 827 (m), 742 (m)
PAI-**11b**	98.0	0.80	340	No shattered, Flexible	−35.2	3382 (m), 3355 (s), 1780 (m), 1717 (s), 1662 (s), 1600 (m), 1495 (s), 1435 (m), 1376 (s), 1155 (s), 1100 (m), 725 (s)
PAI-**11c**	91.0	0.60	305	Shattered, Flexible	−41.4	3375 (m), 3320 (s), 1780 (m), 1722 (s), 1690 (s), 1510 (m), 1500 (m), 1470 (m), 1375 (s), 1310 (m), 1180 (m)
PAI-**11d**	93.0	0.40	298	Shattered, Brittle	−37.2	3370 (m), 3320 (s), 1784 (m), 1720 (s), 1693 (s), 1520 (s), 1450 (m), 1374 (s), 1300 (m), 1101 (m), 766 (m)
PAI-**11e**	95.0	0.53	310	Shattered, Flexible	−31.8	3387 (m), 3350 (s), 1777 (m), 1720 (s), 1684 (s), 1590 (s), 1520 (s), 1450 (m), 1380 (s), 1320 (m), 1295 (m), 1100 (m)
PAI-**11f**	92.0	0.34	300	Shattered, Brittle	−31.6	3381 (m), 3350 (s), 1764 (m), 1715 (s), 1685 (s), 1587 (s), 1505 (s), 1496 (s), 1359 (s), 1320 (s), 1143 (s), 1107 (s)
PAI-**11g**	94.0	0.30	292	Shattered, Brittle	−40.0	3385 (m), 3345 (s), 1770 (m), 1720 (s), 1695 (s), 1580 (s), 1500 (s), 1490 (s), 1355 (s), 1323 (s), 1150 (s), 1100 (s)
PAI-**11h**	0.40	0.40	288	Shattered, Brittle	−23.0	3380 (m), 3350 (s), 1774 (m), 1720 (s), 1685 (s), 1585 (s), 1500 (s), 1495 (s), 1350 (s), 1420 (m), 1243 (m), 1107 (m)

[a] Measured in dimethylformamide (DMF) at a concentration of 0.5 g/dl at 25°C.
[b] Onset decomposition temperature measured by melting point apparatus.
[c] Solution casting film (10% w/v in DMF), ability with or without shattering and quality.

Table 3. Solubility behavior of PAIs(**11a–11h**)

Solvents[a]	PAI-**11a**	PAI-**11b**	PAI-**11c**	PAI-**11d**	PAI-**11e**	PAI-**11f**	PAI-**11g**	PAI-**11h**
DMAc	± (+)	± (+)	± (+)	± (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	± (+)
DMF	± (+)	± (+)	± (+)	± (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	± (+)
NMP	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)
DMSO	− (±)	− (±)	− (±)	− (±)	− (±)	± (+)	± (+)	− (±)
THF	− (−)	− (−)	− (−)	− (−)	− (−)	− (−)	− (−)	− (−)
H_2SO_4	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)	+ (+)

[a] Solubility concentration: 5 mg/ml; ±, partially-soluble; −, insoluble; +, soluble; symbol out of parenthesis is at room temperature; symbol into the parenthesis is on heating at 70°C; DMAc, N,N-dimethylacetamide; DMF, N,N-dimethylformamide; DMSO, dimethylsulfoxide; NMP, N-methyl-2-pyrrolidone; THF, tetrahydrofuran.

the optical activity characteristic of the polymers. There is not any meaningful difference between the specific rotations of the model compound and PAIs(**11a–11h**), so there is no probable helix like and stable conformation for the polymers [25, 26].

Polymer Properties

The solubility of poly(amide-imide)s was evaluated in polar organic and traditional solvents which summarized in Table 3. Limited solubility of the **PAI**s is principally due to more polar cyclic imide and hydrogen bonded functionalities in the main chain of polymers associated with rigid structure. This characteristic may be expected to influence the other physical properties such as glass and decomposition temperatures. It seems that they can be used as insoluble membranes in chiral separations.

All of the **PAI**s were cast onto a glass plate, dried in a low humidity air environment at ambient tempera-

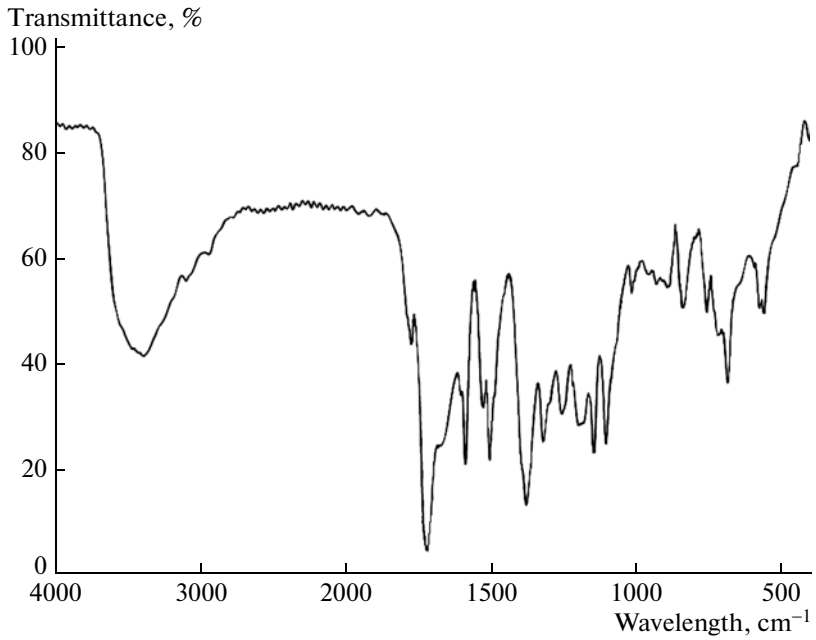


Fig. 4. FT-IR (KBr) spectrum of PAI-**11a**.

ture for 12 h, and then in vacuumed oven at 50°C. The resulting polymer films were transparent and exhibited various degrees of integrity. As presented in Table 2, PAI-**11a** and **11b** showed good film forming ability and film flexibility, but the other films shattered into small flexible or brittle pieces. It seems that the high reactivity of diamines such as **10a**, **10b**, **10c** and **10e** can result to high molecular weight polymers, which together with bond flexibility in the case of the first two diamines results to good film forming properties in the polymers.

The thermal properties of the poly(amide-imide)s were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The thermograms of PAIs(**11a**, **11b** and **11c**), shown in Figs. 5 and 6, respectively, for DSC and TGA, illustrate the typical behavior exhibited by some of the homologues prepared in this research. DSC measurements were performed as a first heating from room temperature to 200°C for removing the residual of moisture and solvents entrapped in polymer matrix after precipitation and drying [27]. Apparently, the synthesized PAIs retain water and polar organic solvents because of many polar hydrophilic groups. This is appeared as initial weigh loss up to 10% in TGA thermograms. Cooling of heated polymer to room temperature was take placed without any transition representing crystallization or other thermal phenomena. It can be deduced that the glass transition temperature be greater than 200°C. The

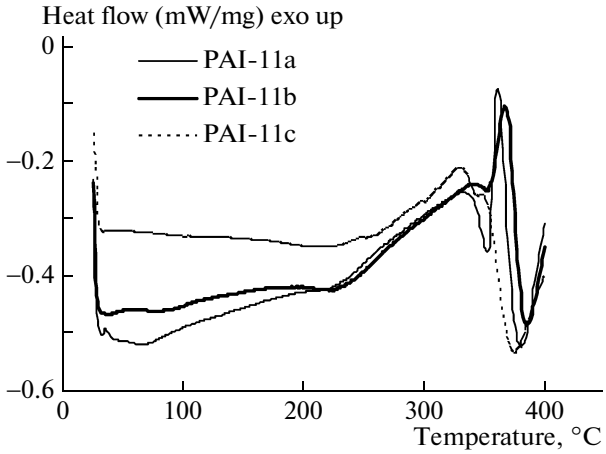


Fig. 5. DSC traces of PAIs-**11a**, **11b** and **11c**.

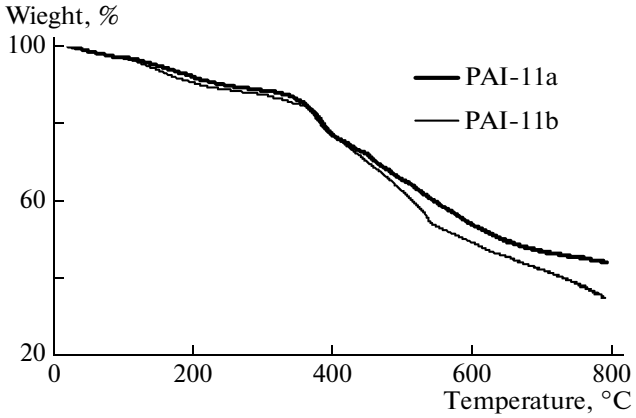


Fig. 6. TGA thermograms of PAIs-**11a** and **11b**.

Table 4. Thermal data of the PAIs-**11a**, **11b** and **11c**

Polymer Code	T_g [a], °C	T_C [b], °C	T_m [c], °C	T_d [d], °C	T_d [e], °C	Char Yield[f], %
PAI-**11a**	–	226	352	380	361	46
PAI-**11b**	209	230	355	386	368	42
PAI-**11c**	185	228	345	378	–	–

[a] Glass transition.
[b] Temperature of induced crystallization.
[c] Melting process.
[d] Proposed thermal decomposition all measured by DSC in second heating.
[e] Onset of thermal decomposition temperature at which the weight loss began to dip.
[f] Carbonized residue in 600°C, both gained from TGA.

second heating process has a similar pattern for all polymers. PAI-**11a** do not show detectable second order endotherm related to glass transition, since PAIs-**11b** and **11c** illustrate mild endotherms at 209 and 185°C, respectively. The three polymers reveal a smooth and expand exothermic inflections after softening region, beginning in temperatures 226, 230 and 228°C, respectively, for PAI-**11a**, **11b** and **11c,** due to probable chain reorientations. Following these induced crystallizations, a mild endotherm assigned to melting process was seen in all thermograms. The second endo peak in DSC traces certifies a chemical decomposition which is confirmed by weight lose in TG analysis. The decomposition process promotes smoothly resulted to retaining high carbonized residue at elevated temperatures which can be emanated from aromatic and rigid nature of repeating unites. The values of thermal information for the PAIs are given in Table 4.

The morphology of the synthesized PAIs was investigated by means of X-ray diffraction patterns. The examined polymers showed a broad peak at $2\theta = 19°$, which is the characteristic of diffraction by the amorphous regions of a polymer. The similarity of diffraction patterns and their intensity show similar morphology irrespective to different diamine segments. Probably, the structural unit of the synthesized diacid monomer is the principle controlling segment of the polymer structure. The similarity of thermograms in view of transition and decomposition temperatures can be a confirming evidence for this description.

The similar pattern of thermal and diffraction properties of the treated poly(amide-imide)s together with film forming ability illustrate the structure property relationship. The aliphatic and soft segments of the PAIs are the major constituent of the polymer chains, so are determinant in thermal stability and amorphous structure of the polymers. On the other hand, it seems that active diamines specially **10a** and **10b** can result to high molecular weight polycondensation which may be a controlling factor in film flexibility or brittleness [28]. A well distinguished and sensibly clear T_g was not observed in DSC thermograms, we proposed this uncertainty because of entrapped solvent in polymer matrix. It can cause to chain separation which after first scanning to the temperature lower than required to segmental motion, remains unchanged and so a distinguished transition is not observed.

CONCLUSIONS

A series of novel optically active aromatic poly(amide-imide)s containing *L*-aspartic acid residue were synthesized using triphenylphosphite as the activating agent in direct solution polycondensation. Relative reactivity of the synthesized diacid monomer toward amines was examined in a model reaction. The polycondensation reactions had high yield produced poly(amide-imide)s with inherent viscosities in the range of 0.30–0.80 dl/g and optical rotations in the range of –23°...–41.4°. In order to rationalize the structure-property relationships, film forming capability together with thermal and morphological properties of the polymers were evaluated. Films cast from DMF for PAIs-**11a**, **11b**, **11c** and **11e** were flexible without shattering for the first two whereas the others break to brittle pieces. All of the considered PAIs exhibited a mild glass transition, chain crystallization, melt and decomposition processes in the second DSC scans and hold high carbonized residue in the TG analysis. Wide-angle X-ray measurements showed the PAIs are amorphous.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Graduate Council of University of Mohaghegh Ardabili (Iran).

REFERENCES

1. T. Nakano and Y. Okamoto, Chem. Rev. **101**, 4013 (2001).
2. J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, and N. A. J. M. Sommerdijk, Chem. Rev. **101**, 4039 (2001).

3. T. Miyabe, Y. Hase, H. Iida, K. Maeda, and E. Yashima, Chirality **21**, 44 (2009).
4. X. P. Hui, C. A. Chen, K. H. Wu, and H. M. Gau, Chirality **19**, 10 (2007).
5. L. Wu, L. Zheng, L. Zong, J. Xu, and Y. Cheng, Tetrahedron **64**, 2651 (2008).
6. T. Tonoi, W. Zhang, D. P. Curran, and K. Mikami, Chirality **20**, 597 (2008).
7. Y. Okamoto and E. Yashima, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **37**, 1020 (1998).
8. M. Nakagawa, Y. Ikeuchi, and M. Yoshikawa, Polymer **49**, 4612 (2008).
9. T. Nakano, J. Chrom. A **906**, 205 (2001).
10. M. Yoshikawa, K. Murakoshi, T. Kogita, K. Hanaoka, M. D. Guiver, G. P. Robertson, Eur. Polym. J. **42**, 2532 (2006).
11. T. Gumí, C. Minguillón, and P. Palet, Polymer **46**, 12306 (2005).
12. G. Qing, T. Sun, Z. Chen, X. Yang, X. Wu, and Y. He, Chirality **21**, 363 (2009).
13. Y. Liu, Q. Miao, S. Zhang, X. Huang, L. Zheng, and Y. Cheng, Macromol. Chem. Phys. **209**, 685 (2008).
14. L. Angiolini, T. Benelli, L. Giorgini, F. Mauriello, and E. Salatelli, Sens. Actuators B Chem. **126**, 56 (2007).
15. G. D. Jaycox, Polymer **48**, 82 (2007).
16. L. Angiolini, T. Benelli, F. Mauriello, and E. Salatelli, Macromol. Chem. Phys. **207**, 1805 (2006).
17. E. Abdul-Rahim, F. Sanda, and T. Masuda, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **44**, 810 (2006).
18. D. J. Liaw, C. C. Huang, and W. H. Chen, Polymer **47**, 2337 (2006).
19. E. Hamciuc, I. Sava, M. Bruma, T. Kopnick, B. Schulz, B. Sapich, J. Wagner, and J. Stumpe, Polym. Adv. Technol. **17**, 641 (2006).
20. D. J. Liaw and W. H. Chen, Polym. Degrad. Stab. **91**, 1731 (2006).
21. S. E. Mallakpour, A. R. Hajipour, and M. R. Zamanlou, J. Appl. Polym. Sci. **85**, 315 (2002).
22. S. E. Mallakpour, A. R. Hajipour, and M. R. Zamanlou, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **41**, 1077 (2003).
23. S. E. Mallakpour and M. R. Zamanlou, J. Appl. Polym. Sci. **91**, 3281 (2004).
24. N. Yamazaki, F. Higashi, and J. Kawabata, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **12**, 2149 (1974).
25. S.M. Bush and M. North, Polymer **39,** 933 (1998).
26. H. Zhao, F. Sanda, and T. Masuda, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **45**, 253 (2007).
27. E. Butta, S. De Petris, V. Ferrosini, and M. Pasquini, Eur. Polym. J. **7**, 387 (1971).
28. P. M. Hergenrother, K. A. Watson, J. J. G. Smith, J. W. Connell, and R. Yokota, Polymer **45**, 5441 (2004).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 803–807

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(515+64):547(422+39)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

© 2011 г. О. Б. Абдыев

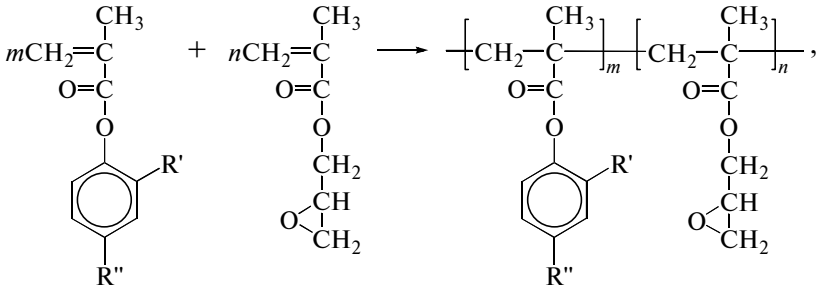
Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
Az5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124

Поступила в редакцию 03.06.2010 г.
Принята в печать 01.12.2010 г.

В результате радикальной сополимеризации глицидилметакрилата с *орто*-, *пара*-формилфенилметакрилатами и *орто*-, *пара*-ацетилфенилметакрилатами получены новые сополимеры, имеющие в своем составе эпоксидные и карбонильные группы. Показано, что константы сополимеризации и выход сополимера *о*-изомеров формил- и ацетилфенилметакрилатов ниже, чем их соответствующих *п*-изомеров, что, вероятно, обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми заместителями в бензольном ядре. Определена температура стеклования и размягчения полученных сополимеров.

Сополимеры ароматических метакрилатов с различными мономерами обладают рядом ценных свойств, включая биологическую активность [1], высокую эффективность при разделении белков и олигонуклеотидов [2], ударопрочность [3], высокие адгезионные свойства [4] и т.п. Поэтому изучение особенностей сополимеризации ароматических метакрилатов, содержащих различные заместители, является актуальной задачей. В литературе описана радикальная сополимеризация 4-хлор-3-метилфенилметакрилата с 2,4-дихлорфенилметакрилатом [5], 4-нитрофенилметакрилата с глицидилметакрилатом [6], метил-2-хлоракрилата с карбонилсодержащими фенилметакрилатами [7], 4-бензилоксикарбонилфенилакрилатов с метилметакрилатом [8] и пр. Однако сведения об исследовании процесса сополимеризации арилметакрилатов с карбонилсодержащими заместителями с глицидилметакрилатом отсутствуют. Такие сополимеры могут подвергаться модификации за счет карбонильной и глицидной групп различными реагентами (например, оксимами, меркаптанами) и обладают высокими физико-механическими, адгезионными, диэлектрическими и теплофизическими показателями.

Настоящая работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации глицидилметакрилата (**ГМА**) с *о*-, *п*-формил- и *о*-, *п*-ацетилфенилметакрилатами и синтезу эпокси- и карбонилсодержащих полифункциональных метакриловых сополимеров:



где R', R" = –H, –CHO (**I**); –H, $-COCH_3$ (**II**), –CHO, –H (**III**), $-COCH_3$, –H (**IV**),

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГМА синтезировали взаимодействием метакриловой кислоты с эпихлоргидрином по методике [9]. *Орто*- и *пара*-формилфенилметакрилат (***о*-ФФМА** и ***п*-ФФМА**), *орто*- и *пара*-ацетилфенилметакрилат (***о*-АФМА** и ***п*-АФМА**) получали по реакции хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими фенолами по методикам [7, 10, 11]. Чистоту синтезированных мономеров контролировали методами ГЖХ (для ФФМА,

E-mail: ipoma@science.az (Абдыев Огтай Бахадур оглы).

Таблица 1. Характеристики мономеров

Мономер	$T_{кип}$, °C/Па	$T_{пл}$, °C	n_D при 20°C	Плотность при 20°C, г/см^3	Чистота по ГЖХ, %
п-ФФМА*	107–108/66.7	20	1.5486	1.1700	99.92
о-ФФМА	102–103/66.7	–	1.5388	1.1401	99.84
п-АФМА**	–	94–95	–	–	–
о-АФМА	108/66.7	–	1.5297	1.1215	99.98
ГМА	75–76/266.7	–	1.4522	1.0703	99.91

* Определение показателя преломления n_D и плотности проведено при 25°C.
** В ТСХ появлялось только одно пятно.

о-АФМА и ГМА) и ТСХ (для *п*-АФМА) по методике [12]. Некоторые характеристики исходных соединений приведены в табл. 1.

Мономеры непосредственно перед полимеризацией очищали от ингибитора и примесей: жидкие – двукратной перегонкой в вакууме в присутствии однохлористой меди в атмосфере сухого чистого азота, твердые (*п*-АФМА) – двукратной перекристаллизацией из раствора в диэтиловом эфире.

1,4-Диоксан абсолютировали по методу [13]; метанол очищали дистилляцией.

Для определения констант сополимеризации процесс проводили в ампулах при 80°C в диоксане до небольшой степени превращения (7–12%) в атмосфере сухого чистого азота при различных мольных соотношениях мономеров с их суммарной концентрацией 2.5 моль/л (табл. 2). В качестве инициатора использовали 0.09 мол. % ПБ от суммарного количества мономеров. Полученные сополимеры трижды очищали осаждением в метанол сначала из раствора в диоксане, а затем в хлороформе. После фильтрации сополимеры высушивали в вакууме при 40°C до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по глицидным группам по методу Кинга [14] и по содержанию углерода. Полученные результаты имели хорошую сходимость.

Кинетику сополимеризации ароматических метакрилатов с ГМА изучали гравиметрически при 80°C в атмосфере сухого чистого азота. В каждом опыте брали одинаковое суммарное количество (0.06 моля) смеси реагирующих мономеров, содержащей 10 или 20 мол. % арилметакрилата и 0.09 мол. % ПБ от суммы применяемых мономеров. По окончании полимеризации сополимеры сначала растворяли в хлороформе, фильтровали и высушивали; дальнейшую очистку проводили по вышеописанной методике.

Строение сополимеров было доказано ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопией, элементным анализом. ИК-спектры сополимера снимали на приборе UR-20 в хлороформе, спектры ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) – на спектрометре BS-484 “Tesla” (80 МГц).

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1730 (C=O сложноэфирной группировки), 1670–1680 (C=O карбонильные группы), 1575–1590, 3040–3050 (аром.), 1370–1390 (CH_3), 830, 920, 1245–1254 (CH_2–CH(O)).

Спектр ЯМР ^{1}H сополимера *п*-АФМА с ГМА имеет хим. сдвиги ($CDCl_3$), δ_H (м. д.): 7.1–7.9 ($-C_6H_4-$), 2.7 ($CH_3-\overset{|}{C}=O$), 0.54–1.2 (C–CH_2–; C–CH_3), 2.71–2.84 ($-CH_2-\overset{O}{\overset{/\backslash}{C}}-$), 2.95–3.12 ($\overset{O}{\overset{/\backslash}{C}}-CH-$), 3.52–3.61 ($-O-CH_2-$).

Температуру стеклования определяли на приборе Канавца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована растворимость полученных сополимеров. Обнаружено, что сополимеры АФМА с ГМА хорошо растворяются в ацетоне, хлороформе, диоксане. Растворимость сополимеров ФФМА с ГМА зависит от условий сополимеризации и соотношения сомономеров. При сополимеризации в массе при содержании *о*-ФФМА и *п*-ФФМА в исходной смеси свыше 30 мол. % и конверсии более 27% образуется нерастворимый сополимер; в аналогичных условиях в растворе получается растворимый сополимер с высоким выходом. Например, при содержании *о*-ФФМА, *п*-ФФМА в исходной смеси более 45% выход растворимого сополимера достигает 70–80%. Аналогичные результаты наблюдались также при сополимеризации *о*-ФФМА, *п*-ФФМА с α-хлорметакрилатом [7] и L-(–)-ментилметакрилатом [12]. Данный факт, вероятно, объясняется достаточно высокой активностью альдегидной группы в реакции передачи цепи, что приводит к образованию сшитого полимера при полимеризации в массе. В растворе концентрация альдегидных групп уменьшается, тем самым понижая вероятность реакции передачи цепи; в результате образуются растворимые сополимеры.

Таблица 2. Состав, микроструктура и некоторые физические свойства сополимеров арилметакрилатов (M_1) с ГМА (M_2)

M_1	Содержание M_1 в исходной смеси, мол. %	Содержание M_1 в сополимере, мол. %	Содержание глицидных групп в сополимере, %	T_c, °C	$T_{размягч}$, °C	Структура сополимеров (для различных типов диад), мол. %		
						$f_{M_1M_1}$	$f_{M_1M_2}$, $f_{M_2M_1}$	$f_{M_2M_2}$
n-ФФМА	8.6	9.1	35.3	113	141	0.9	17.9	81.2
	17.8	19.5	30.2	–	–	4.8	33.1	62.1
	31.2	33.9	23.7	120	150	14.0	45.6	40.4
	40.3	44.5	19.3	–	–	23.5	48.8	27.7
	49.4	52.9	16.0	128	162	32.4	48.1	19.5
o-ФФМА	7.8	8.8	35.4	110	135.8	0.9	17.9	81.2
	19.4	21.3	29.4	–	–	5.1	36.4	58.5
	30.4	32.7	24.2	119	149	11.7	46.6	41.7
	39.0	40.9	21.1	–	–	18.0	50.4	31.6
	48.7	51.8	16.4	126	160	28.6	50.5	20.9
	55.7	57.5	14.3	–	–	34.5	49.6	15.9
n-АФМА	10.4	12.74	33.06	124	155	2.0	25.7	72.3
	30.2	33.77	23.09	133	162	13.4	48.0	38.6
	40.1	44.62	18.53	–	–	22.5	51.3	26.2
	47.5	51.05	16.01	140	175	29.0	51.0	20.0
	70.9	73.21	8.12	–	–	56.3	37.8	5.9
	80.8	82.36	5.19	–	–	70.0	27.5	2.5
	91.5	92.23	2.22	–	–	86.2	13.3	0.5
o-АФМА	9.2	11.9	33.5	121	149	1.5	27.1	71.4
	27.8	31.7	24.0	129	159	9.9	51.1	39.0
	37.0	40.3	20.3	–	–	15.8	56.2	28.0
	48.2	50.2	16.3	139	173	23.5	56.6	19.9
	70.5	69.7	9.3	–	–	45.3	47.4	7.3
	80.3	78.9	6.3	–	–	58.3	37.5	4.2
	90.2	88.9	3.2	–	–	75.9	22.9	1.2

Кинетические кривые сополимеризации ФФМА и АФМА с ГМА при их различных мольных соотношениях и одинаковом суммарном количестве реагирующих мономеров, показывают, что с увеличением содержания ФФМА и АФМА в исходной смеси скорость реакции несколько повышается (рис. 1). Скорость сополимеризации *o*-ФФМА, *n*-ФФМА выше по сравнению с соответствующими изомерами АФМА при их одинаковом содержании в исходной смеси.

Для вычисления относительной активности мономеров был определен состав синтезированных сополимеров (табл. 2) и рассчитаны константы сополимеризации (табл. 3). Видно, что только при сополимеризации *o*-АФМА с ГМА r_1 и r_2 меньше единицы; для этой системы существует азеотропная точка при содержании *o*-АФМА в исходной смеси 60 мол. %. В остальных случаях

Таблица 3. Параметры сополимеризации арилметакрилатов (M_1) с ГМА (M_2)

M_1	r_1	r_2	r_1r_2
n-ФФМА	$\frac{1.2 \pm 0.071}{1.22 \pm 0.083}$	$\frac{0.91 \pm 0.035}{0.94 \pm 0.041}$	1.09
o-ФФМА	$\frac{1.03 \pm 0.021}{1.03 \pm 0.028}$	$\frac{0.87 \pm 0.014}{0.85 \pm 0.019}$	0.9
n-АФМА	$\frac{1.09 \pm 0.0032}{1.08 \pm 0.0064}$	$\frac{0.82 \pm 0.013}{0.84 \pm 0.026}$	0.89
o-АФМА	$\frac{0.83 \pm 0.0011}{0.82 \pm 0.0042}$	$\frac{0.71 \pm 0.0015}{0.74 \pm 0.019}$	0.59

Примечание. Константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитаны по методам Файнемана–Росса [15] (числитель) и Келена–Тюдеша [16] (знаменатель).

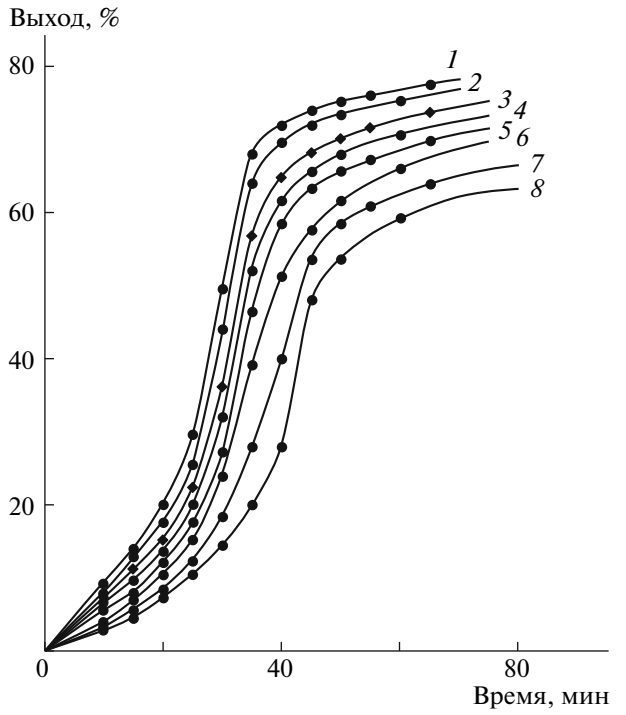


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров от продолжительности сополимеризации ГМА с *п*-ФФМА (*1*, *2*), *о*-ФФМА (*3*, *4*), *п*-АФМА (*5*, *6*) и *о*-АФМА (*7*, *8*) в массе при 80°С. Содержание мономеров в исходной реакционной смеси 20 (*1*, *3*, *5*, *7*) и 10 мол. % (*2*, *4*, *6*, *8*).

азеотропная точка отсутствует. Следует отметить, что активность ФФМА и АФМА в сополимеризации несколько выше, чем ГМА. Это может быть связано с бóльшим эффектом сопряжения в арилметакрилатах по сравнению с ГМА.

При сополимеризации *о*-АФМА, *п*-АФМА и *о*-ФФМА с ГМА $r_1r_2 < 1$, т.е. для данных систем имеет место тенденция к чередованию мономерных единиц в полимерной цепи, которая должна проявляться более заметно при сополимеризации *о*-АФМА с ГМА. Нами определена вероятность *f* образования каждой диады (M_1M_1, M_1M_2, M_2M_1 и M_2M_2) при сополимеризации арилметакрилатов (M_1) с ГМА (M_2) при их различном исходном соотношении по методу [17]. Полученные данные (табл. 2) показывают, что максимальная регулярность структуры сополимеров ГМА с *п*-ФФМА достигается при соотношении исходных мономеров 59.66 : 40.34, с *о*-ФФМА – 51.27 : 48.73, с *п*-АФМА – 52.47 : 47.53 и *о*-АФМА – 51.75 : 48.25.

Незначительное повышение скорости сополимеризации при увеличении концентрации арилметакрилатов (рис. 1), вероятно, обусловлено ростом содержания в реакционной смеси более активного мономера. При этом *о*- и *п*-АФМА медленнее реагируют с ГМА, чем *о*-ФФМА и *п*-ФФМА; константа сополимеризации у первых арилметакрилатов также ниже. Это, по-видимому, связано с уменьшением активности ацетилфенилметакрилатного радикала вследствие понижения акцепторности ацетилфенильного заместителя из-за положительного мезомерного и индуктивного эффекта метильной группы ацетильного фрагмента.

Обнаружено, что скорость сополимеризации зависит от месторасположения формильных (или ацетильных) групп в фенильном заместителе: в случае *п*-изомеров она выше (рис. 1). Этот факт невозможно объяснить различным взаимодействием π-электронов *п*-ацето- или *п*-формилфенильных и *о*-ацето- или *о*-формилфенильных групп с π-электронами связи C=C метакрилового фрагмента через неподеленную электронную пару кислородного мостика, так как это взаимодействие в обоих случаях приблизительно одинаковое. Вероятно, в *о*-изомерах заместители экранируют двойную связь мономера, препятствуя приближению к ней макрорадикала; такое экранирование в *п*-изомерах АФМА и ФФМА невозможно, вследствие чего их скорость сополимеризации выше [7, 12].

В табл. 2 также приведены температуры стеклования T_c и размягчения $T_{размягч}$ сополимеров. Они повышаются с увеличением в сополимерах доли АФМА (или ФФМА), что объясняется большей полярностью ацетил- или формилфенильных заместителей по сравнению с глицидными. Также обнаружено незначительное повышение T_c и $T_{размягч}$ для сополимеров АФМА по сравнению с сополимерами ФФМА, что возможно связано с участием водорода метильных групп ацетильного заместителя в межмолекулярном взаимодействии с карбонилом ацетильных групп типа [18] боковых привесок соседних макромолекул, приводящим к понижению сегментальной подвижности цепей.

Таким образом, в настоящей работе получены новые функциональные сополимеры АФМА и ФФМА с ГМА, изучена активность мономеров в сополимеризации и определена температура стеклования и размягчения сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wake L.V.* Austral. OCCA Proc. News, 19 (1, 2). 15 (1982) // РЖХим. 1982. № 17. С. 397.
2. *Bisjak Cl.P., Trojer Y., Lubbad S.H., Wieder W.* // Chromatographia. A. 2007. V. 1154. № 1–2. P. 269.
3. Заявка 1182310 Япония // РЖХим. 12с536П. 1990.
4. *Viyjaraghawan P.G., Reddy B.S.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 3. P. 1167.
5. *Patel J.N., Dolia M.B., Patel M.B., Patel R.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. № 1. P. 439.
6. *Vijayanand R.S., Kato S., Satokawa S., Kojima T.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 5. P. 2046.

7. *Абдыев О.Б., Алиев А.Д., Мустафаев А.М., Муталимова Н.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1559.
8. *Vijayanand P.S., Penlidis A., Nanjundan S.J.* // J. Makromol. Sci. A. 2003. V. 40. № 2. P. 125.
9. *Берлин А.А., Попова Г.Л., Макарова Т.А.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 7. С. 962.
10. А.с. 1394660 СССР // Б.И. 1988.
11. А.с. 701998 СССР // Б.И. 1979. 45.
12. *Абдыев О.Б.* // Азерб. хим. журн. 2006. № 1. С. 157.
13. *Юрьев Ю.К.* Практические работы по органической химии. М.: МГУ, 1964.
14. *King G.* // Nature. 1949. V. 164. P. 706.
15. *Fineman M., Ross S.D.* // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
16. *Зильберман Е.Н., Новолокина Р.А.* Примеры задач по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984.
17. *Гиндин Л.М., Абкин А.Д., Медведев С.С.* // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.
18. *Макаридзе М.С., Кереселидзе Дж.А.* // Georgia Chem. J. 2002. V. 2. № 1. С. 50.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 808–816

ТЕОРИЯ

УДК 541.64:547.538.141

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА. ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ СИСТЕМЫ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

© 2011 г. М. Хаддаж*, Г. И. Литвиненко, И. А. Грицкова***

* *Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*
117571 Москва, пр. Вернадского, 86
** *Федеральное государственное унитарное предприятие*
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.
Принята в печать 01.12.2010 г.

На основании математической модели эмульсионной полимеризации, учитывающей возможность образования полимерно-мономерных частиц из микрокапель мономера, проведен расчет молекулярно-массового распределения полимера, образующегося в системах с различным начальным состоянием исходной эмульсионной системы (монодисперсная или бидисперсная система микрокапель). Показано, что молекулярно-массовое распределение полимера определяется состоянием исходной эмульсионной системы и конверсией мономера.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе теоретически рассматривается влияние исходного состояния эмульсионной системы на ММР полимеров.

ММР полимеров определяется соотношением скорости роста, обрыва и передачи растущих полимерных цепей. В литературе ММР полимеров, полученных эмульсионной полимеризацией, рассчитывается только на основании моделей, в основу которых положено предположение о мицеллярном механизме образования ПМЧ [1–12], причем авторы ограничивались вычислением лишь средних молекулярных масс, а ММР рассчитывали лишь в приближении быстрого обрыва радикалов. При этих предположениях ММР имеет унимодальный характер [13] и близко к наиболее вероятному распределению Флори [14],

$$q_w = \frac{l}{L_n^2}\exp(-l/L_n),$$

где $q_w(l)$ – массовая доля цепей из l мономерных звеньев, $q_w(l) = \dfrac{lf(l)}{\int lf(l)dl}$, $f(l)$ – функция распределения цепей по длине, L_n – среднечисленная степень полимеризации. При этом коэффициент полидисперсности ММР $M_w/M_n = 2$. Однако экспериментально полученные ММР полимеров, синтезированных эмульсионной полимеризацией, как правило, имеют бимодальный характер. Типичный пример приведен на рис. 1. Низкомолекулярный максимум соответствует полимерным цепям длиной l порядка 100–500 мономерных звеньев, высокомолекулярный – $l \sim 10^3$–10^4.

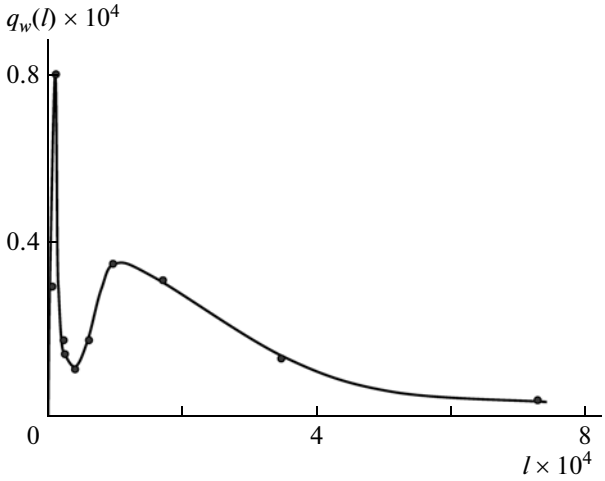


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полистирола, полученного при эмульсионной полимеризации. Соотношение мономер : вода = 1 : 2, конверсия мономера 15%, T = 50°C, $[K_2S_2O_8]$ = $= 7.5 \times 10^{-3}$ моль/л водной фазы, эмульгатор [E-30] = = 0.63 моль/л водной фазы.

E-mail: mishal@fromru.com (Хаддаж Мишаль Хаддаж).

Коэффициент полидисперсности M_w/M_n может быть значительно больше двух.

Высокие значения M_w/M_n характерны и для блочной радикальной полимеризации, их объясняют непрерывным изменением условий в реакционной среде: уменьшением концентрации мономера и увеличением вязкости [15]. При эмульсионной полимеризации концентрация мономера в ПМЧ, вязкость системы и средние ММ полимеров остаются практически неизменными вплоть до момента исчезновения макрокапель мономера, поэтому бóльшие M_w/M_n полимера, полученного в условиях эмульсионной полимеризации, не могут быть объяснены теми же эффектами, что и в случае радикальной полимеризации в массе.

Если в системе одновременно присутствуют мицеллы и микрокапли, то образование ПМЧ происходит одновременно по мицеллярному и микрокапельному механизму, следовательно, распределение ПМЧ по размерам может оказаться широким и, при определенных условиях, бимодальным. Поскольку скорость попадания радикалов в ПМЧ и скорость бимолекулярного обрыва зависят от размера частиц, ММ полимера, образующегося в частицах разного размера, могут также оказаться различными. Таким образом, ММР полимера должно зависеть от дисперсности эмульсионной системы.

Нами разработана математическая модель процесса эмульсионной полимеризации, учитывающая возможность одновременного существования в исходной системе и мицелл, и микрокапель. Модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени функций распределения ПМЧ по числу и длине растущих $\varphi_i(n,m,\nu,\phi,t)$ и "мертвых" $g_i(l,\nu,\phi,t)$ полимерных цепей. В общем виде эти уравнения очень громоздки и приводиться не будут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведем анализ влияния дисперсности эмульсионной системы на ММР и средние ММ полимера. Сначала рассмотрим исходную эмульсионную систему, содержащую, кроме макрокапель мономера, микрокапли одного размера D_0 (объемом $V_0 = \pi D_0^3/6$) не более 100 нм (иначе пропадает разница между макро- и микрокаплями). Микрокапли мономера будут присутствовать в системе, если $M_0V_0 < (1+r)^{-1}$, где r – отношение объема водной и мономерной фаз. Будем считать, что диффузия мономера от капель к ПМЧ через водную фазу не лимитирует процесс эмульсионной полимеризации.

Для расчета ММР полимера необходимо решить систему кинетических уравнений для функций распределения ПМЧ по числу i и длине l (для $i = 1$) и n, m (для $i > 2$) растущих $\varphi_i(n,m,\nu,\phi,t)$ и "мертвых" $g_i(l,\nu,\phi,t)$ полимерных цепей (где ν – объем частицы, ϕ – объемная доля мономера в ней, t – время).

Если коалесценция ПМЧ и выход радикалов в воду отсутствуют, система уравнений для $\varphi_i(n,m,\nu,\phi,t)$ примет вид

$$
\begin{cases}
i=0: \quad \dfrac{\partial\varphi_0}{\partial t} = -j(\nu)\varphi_0 + \dfrac{k_o}{\nu}\sum\limits_{n,m}\varphi_2(n,m,\phi,\nu,t) \\
i=1: \quad \dfrac{\partial\varphi_1}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial\nu}(\varphi_1\theta_V) + \dfrac{\partial}{\partial\phi}(\varphi_1\theta_\phi) = j(\nu)(\varphi_0\delta_{l,1} - \varphi_1) + \dfrac{k_o}{\nu}\sum\limits_m\varphi_3(l,m) + \dfrac{k_p\phi}{\nu_M}\left[\varphi_1(l-1) - \varphi_1(l)\right] + \\
+ j(\nu)\left[\mu\delta(\nu-\nu_0+M(\nu)\right]\delta(\phi-1) - \dfrac{k_{tM}\phi}{\nu_M}\varphi_1(l) + \dfrac{k_{tM}\phi}{\nu_M}\sum\limits_p\varphi_1(p)\delta_{l,1} \\
i\ge 2: \quad \dfrac{\partial\varphi_i}{\partial t} + i\dfrac{\partial}{\partial\nu}(\varphi_i\theta_V) + i\dfrac{\partial}{\partial\phi}(\varphi_i\theta_\phi) = j(\nu)(\varphi_{i-1} - \varphi_i) + \dfrac{k_o}{2\nu}\left[(i+1)(i+2)\varphi_{i+2} - i(i-1))\varphi_i\right] - \\
- \dfrac{k_{tM}\phi}{\nu_M}\varphi_i + \dfrac{k_{tM}\phi}{2\nu_M}\left[\sum\limits_k\varphi_i(m,k)\delta_{n,1} + \sum\limits_k\varphi_i(n,k)\delta_{m,1}\right] + j(\nu)\left[\sum\limits_k\dfrac{\varphi_{i-1}(n,k)}{i-2}\delta_{m,1} + \sum\limits_k\dfrac{\varphi_{i-1}(k,m)}{i-2}\delta_{n,1}\right](1-\delta_{i,2}) + \\
+ \dfrac{j(\nu)}{2}\left[\varphi_1(n)\delta_{m,1} + \varphi_1(m)\delta_{n,1}\right]\delta_{i,2} + \dfrac{k_p\phi}{\nu_M}\left[\varphi_i(n-1,m-1) - \varphi_i(n,m)\right],
\end{cases}
\tag{1}
$$

где $j(\nu)$ – поток радикалов на частицу, k_o, k_p, k_t – константы скорости реакций обрыва, роста и передачи цепи, ρ – скорость инициирования, δ_{ij} – символ Кронекера.

Если можно пренебречь реакцией обрыва цепи диспропорционированием ($k_{or} \gg k_{od}$), что справедливо при полимеризации стирола, уравнение для функций распределения ПМЧ по длине "мертвых" полимерных цепей имеет вид

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} + i\frac{\partial}{\partial \nu}(g_i\theta_V) + i\frac{\partial}{\partial \phi}(g_i\theta_\phi) =$$

$$= j(\nu)(g_{i-1} - g_i) + \frac{k_o}{2\nu}\left[(i+1)(i+2)g_{i+2} - i(i-1))g_i\right] + \quad (2)$$

$$+\frac{k_o}{\nu}\sum_{n=1}^{l-1}\varphi_i(n, l-n) + \frac{k_{tM}\phi}{\nu_M}\sum_{p=l+1}^{\infty}\varphi_i(l, p-l)$$

Функции φ_i и g_i удовлетворяют нулевым начальным и граничным условиям

$$\varphi_i(\nu = \nu_0, \phi, t) = g_i(\nu = \nu_0, \phi, t) = 0$$
$$\varphi_i(\nu, \phi = 1, t) = g_i(\nu, \phi = 1, t) = 0$$
$$\varphi_i(\nu, \phi, t = 0) = g_i(\nu, \phi, t = 0) = 0$$

Влияние размера микрокапель на ММР

Для исходной эмульсионной системы, содержащей макрокапли и микрокапли мономера, предполагается, что на первой стадии полимеризации для ПМЧ справедливо приближение быстрого обрыва, т.е. частицы не могут одновременно содержать более одного растущего радикала, поэтому система уравнений для функций распределения сводится к системе уравнений для φ_i и g_i с $i = 0$ и $i = 1$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \varphi_0}{\partial t} = j(\nu)\left(\sum_l \varphi_1(l) - \varphi_0\right) \\ \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial \nu}(\varphi_1\theta_V) + \dfrac{\partial}{\partial \phi}(\varphi_1\theta_\phi) = j(\nu)(\varphi_0\delta_{l,1} - \varphi_1) + \\ + \dfrac{k_p\phi}{\nu_M}\left[\varphi_1(l-1) - \varphi_1(l)\right] - \dfrac{k_{tM}\phi}{\nu_M}\varphi_1(l) + \\ + \dfrac{k_{tM}\phi}{\nu_M}\sum_p \varphi_1(p)\delta_{l,1} + j(\nu)M\delta(\nu - V_0) \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial g_0}{\partial t} = j(\nu)\left(g_1 - g_0\right) \\ \dfrac{\partial g_1}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial \nu}(g_1\theta_V) + \dfrac{\partial}{\partial \phi}(g_1\theta_\phi) = \\ = j(\nu)(g_0 - g_1) + j(\nu)\varphi_1(l) + \dfrac{k_{tM}\phi}{\nu_M}\varphi_1(l) \end{cases} \quad (4)$$

Если приближение быстрого обрыва справедливо и на второй стадии эмульсионной полимеризации, то система (3), (4) описывает ММР и на этой стадии, причем в приведенных уравнениях надо положить $M = 0$ (M – концентрация микрокапель).

Численная и массовая доли полимерных цепей длины l выражаются через функции φ_i и g_i соотношениями

$$q_n(l) = \frac{\int\int(\varphi_{1,l} + g_{0,l} + g_{1,l})d\nu d\phi}{\sum_{i=1}^{\infty}\int\int(\varphi_{1,i} + g_{0,i} + g_{1,i})d\nu d\phi}$$
$$q_w(l) = \frac{l\int\int(\varphi_{1,l} + g_{0,l} + g_{1,l})d\nu d\phi}{\sum_{i=1}^{\infty} i\int\int(\varphi_{1,i} + g_{0,i} + g_{1,i})d\nu d\phi} \quad (5)$$

Так как средняя степень полимеризации полимера, получаемого при эмульсионной полимеризации, много больше единицы, можно от дискретного изменения l в уравнениях (3)–(5) перейти к непрерывному, заменяя сумму по l интегрированием, а разность $\varphi_1(l-1) - \varphi_1(l)$ на $-\partial\varphi_1/\partial l$, δ – символ Кронекера на δ – функцию Дирака.

Дня удобства численного решения системы (3), (4) введем следующие безразмерные параметры и переменные:

$$\varphi_0 = \frac{M_0}{V_0\chi}X_0(\nu, t)\delta(\phi - \phi_M) + \frac{M_0}{\chi}Y_0(\phi, t)\delta(\nu - V_0)$$
$$\varphi_1 = \frac{M_0}{V_0\chi}X_1(l, \nu, t)\delta(\phi - \phi_M) + \frac{M_0}{\chi}Y_1(l, \phi, t)\delta(\nu - V_0)$$
$$g_i = \frac{M_0}{V_0\kappa}\breve{G}_i(l, \nu, t)\delta(\phi - \phi_M) + \frac{M_0}{\kappa}\tilde{\tilde{G}}_i(l, \phi, t)\delta(\nu - V_0)$$
$$\xi = \frac{M}{M_0};\ x = \kappa^{2/5}\frac{\rho t}{M_0};\ y = \frac{\nu}{V_0}\kappa^{-3/5};$$
$$C_M = \frac{k_{tM}}{k_p};\ L = \frac{k_p\phi_M}{\nu_M}\frac{M_0}{\rho}\kappa^{-2/5};\ \kappa = \frac{M_0\theta_V}{V_0\rho},$$

где M – текущее число микрокапель (см^3) в момент t, M_0 – начальное число микрокапель (см^3), k_{tM} – константа скорости передачи цепи на мономер.

Для исходной эмульсионной системы, содержащей микрокапли малого размера ($\kappa \gg 1$), можно с самого начала считать, что объемная доля мономера во всех ПМЧ равна термодинамически равновесной, т.е. Y_i и G_i равны нулю. Для системы, содержащей микрокапли большого диаметра, наоборот, во всех ПМЧ на первой стадии $\phi > \phi_M$, поэтому $X_i = G_i = 0$. Если размер микрокапель не слишком велик, необходимо решать полную систему уравнений для X_i, Y_i, $\tilde{G}_i$ и $\tilde{\tilde{G}}_i$.

Безразмерный параметр L определяет среднюю длину полимерной цепи, получаемую в отсутствие реакции передачи цепи на мономер.

В реальных условиях длина полимерной цепи в системах, для которых справедливо приближение быстрого обрыва, определяется отношением скорости роста и обрыва материальной цепи, а какой тип обрыва будет в бóльшей мере реализовываться, зависит от конкуренции (в данном случае реакций рекомбинации и передачи цепи), которая определяется соотношением их скорости. Ограничимся случаем отсутствия особых агентов передачи и предположим, что цепь может передаваться только на мономер.

Среднее время между двумя последовательными попаданиями радикалов в ПМЧ

$$t_{in} = \frac{1}{j(\nu)} \approx \frac{N}{\rho},$$

а среднее время передачи цепи

$$t_{tr} = \frac{\nu_M}{k_{tM}\phi_M}$$

При значениях $C_M = k_{tM}/k_p$, составляющих для стирола $\approx 10^{-4}$–10^{-5}, t_{tr} в зависимости от концентрации инициатора и эмульгатора может быть как много больше t_{in}, так и одного порядка с t_{in}.

Очевидно, что если средняя скорость передачи цепи на мономер много больше средней скорости попадания радикалов в ПМЧ ($LC_M \gg 1$), то ММР определяется скоростью передачи цепи на мономер и не зависит от дисперсности исходной системы; при $LC_M \ll 1$ ММР будет полностью определяться дисперсностью системы.

В системе (3), (4) диффузионный поток радикалов на частицы $j(\nu)$ определяется размером частиц и в зависимости от условий может быть пропорционален поверхности частиц $j(\nu) \propto \nu^{2/3}$ или их диаметру $j(\nu) \propto \nu^{1/3}$. В дальнейшем будут рассмотрены оба этих случая, являющиеся предельными оценками для $j(\nu)$. Воспользовавшись принципом квазистационарности концентрации радикалов в водной фазе для диффузионного потока $j(\nu)$, получим

$$j(\nu) = \begin{cases} \dfrac{\rho\nu^{1/3}}{\sum\limits_{i,l}\int \nu^{1/3} d\nu(\varphi_i(l) + g_i(l))}, & j \propto \nu^{1/3} \\ \dfrac{\rho\nu^{2/3}}{\sum\limits_{i,l}\int \nu^{2/3} d\nu(\varphi_i(l) + g_i(l))}, & j \propto \nu^{2/3} \end{cases}$$

На рис. 2 приведено ММР полимеров, полученных в конце периода образования частиц для микрокапель малого диаметра при $LC_M \ll 1$. Видно, что скорость попадания радикалов в частицу пропорциональна ее площади, и распределение получается более узким.

Среднечисленные ММ можно представить в виде $M_n = Km_0L$, где m_0 – ММ мономера, K – коэффициент пропорциональности, рассчитанный

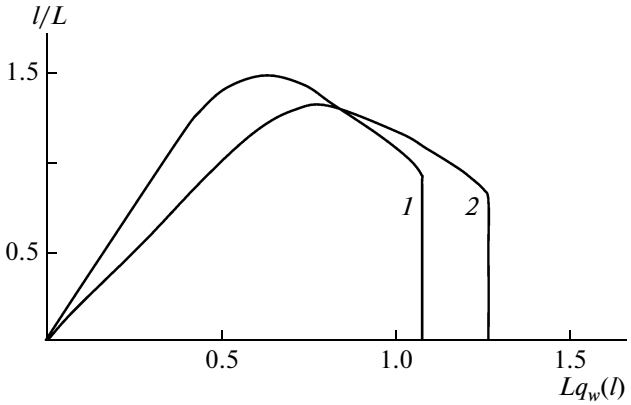


Рис. 2. Нормированное ММР полимера к концу первой стадии для системы микрокапель в отсутствие передачи цепи на мономер. *1* – $j(\nu) \propto \nu^{1/3}$; *2* – $j(\nu) \propto \nu^{2/3}$.

численно. Расчеты показывают, что K зависит от величины к и вида функции $j(\nu)$. Для диффузионного потока радикалов на частицу, пропорционального ее диаметру, $K = 0.56$–0.65, при $j(\nu)$, пропорциональном площади поверхности ПМЧ, $K = 0.45$–0.5. M_w/M_n составляет к концу первой стадии при $LC_M \ll 1$

$$M_w/M_n \approx \begin{cases} 1.3 & j \sim n^{1/3} \\ 1.2 & j \sim \nu^{2/3} \end{cases}$$

Влияние величины C_M на вид ММР и средние значения ММ к концу первой стадии показано на рис. 3. ММ с ростом значения константы передачи цепи понижается, а ММР уширяется. Так, если при $C_M = 0$ коэффициент полидисперсности к концу первой стадии близок к 4/3, то при $LC_M = 1$ он составляет около 1.5, а при $LC_M > 5$ близок к двум.

Изменение ММР с конверсией, полученное при численном решении системы, представлено на рис. 3.

Как видно на рис. 3, на второй стадии эмульсионной полимеризации (начиная с $t > 3t_1$) ММР изменяется незначительно. Исходя из этого, можно аналитически рассчитать ММР для случая, когда длительность второй стадии больше первой. При этом ограничимся расчетом мгновенных ММ:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{M_n} = p\displaystyle\int_0^p \frac{du}{M_n^{in}} \\ M_w = \dfrac{1}{p}\displaystyle\int_0^p M_w^{in} du \\ q_w(l) = \dfrac{1}{p}\displaystyle\int_0^p q_w^{in}(l,u) du, \end{cases} \qquad (6)$$

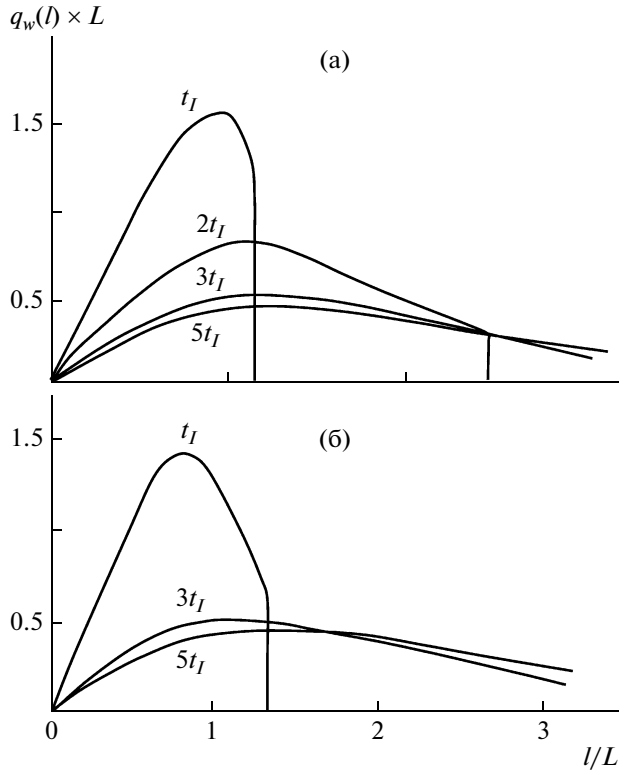


Рис. 3. Изменение нормированного молекулярно-массового распределения в ходе полимеризации в отсутствие передачи цепи на мономер. Размер микрокапель: $D_0 = 10$ (а) и 50 нм (б).

где u – переменная интегрирования по конверсии.

Определим мгновенное ММР на второй стадии в системе, содержащей $F(D)$ ПМЧ диаметром D, $\int F(D)dD = N$ – полное число ПМЧ в системе. Пусть $N_0(D)$ – концентрация ПМЧ, не содержащих растущих полимерных цепей, $N_1(D)$ – концентрация ПМЧ с растущим радикалом длины l.

Система квазистационарных уравнений для второй стадии эмульсионной полимеризации, когда число ПМЧ в системе не меняется, имеет вид

$$\begin{cases} \dfrac{dN_0}{dt} = j(\nu)\left(\int N_1(l) - N_0\right) = 0 \\ \dfrac{dN_1}{dt} = -\dfrac{k_p\phi_M}{\nu_M}\dfrac{\partial N_1}{\partial l} + j(\nu)\left(\int N_0(l) - N_1\right) - \\ -\dfrac{k_{tp}\phi_M}{\nu_M}N_1 + \dfrac{k_{tp}\phi_M}{\nu_M}\left(\int N_1 dl\right)\delta(l) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Решением системы (7) с помощью преобразования Лапласа получаем:

$$\begin{cases} N_0 = \dfrac{1}{2}F(D) \\ N_1(l, D) = \dfrac{F(D)}{2}\left(\dfrac{1}{L(D)} + C_M\right)\exp(-(L(D)^{-1} + C_M)l), \end{cases} \quad (8)$$

где $L(D) = \dfrac{k_p\phi_M}{\nu_M j(D)}$ – средняя длина полимерной цепи, которая образовалась бы в ПМЧ данного диаметра в отсутствие передачи цепи. Массовая доля цепей длины l при этом представлена выражением

$$q_w^{in}(l) = l\frac{\int N_1(l, D)j(D)dD}{\int\int lN_1(l, D)j(D)dldD} \quad (9)$$

Мгновенная среднечисленная ММ в такой системе

$$M_n^{in} = m_0\frac{\int\int lN_1(l, D)j(D)dD}{\int\int N_1(l, D)j(D)dldD} = \\ = \frac{m_0k_p\phi_M}{\nu_M\rho}\int\frac{F(D)dD}{1 + C_ML(D)}, \quad (10)$$

где m_0 – ММ мономерного звена.

При $\dfrac{k_p\phi_M N}{\nu_M\rho}C_M \ll 1$ выражение (10) переходит в

$$M_n^i = m_0\frac{k_p\phi_M N}{\nu_M\rho} \quad (11)$$

В другом предельном случае $\dfrac{k_p\phi_M N}{\nu_M\rho}C_M \gg 1$ получим

$$M_n^i = m_0C_M^{-1}$$

Как следует из выражения (11), при $\dfrac{k_p\phi_M N}{\nu_M\rho}C_M \ll 1$ среднечисленная ММ пропорциональна концентрации ПМЧ N.

Поскольку концентрация ПМЧ, образовавшихся из микрокапель, уменьшается с ростом их диаметра D_0 при $D_0 > D_K$, среднечисленная ММ также будет уменьшаться при увеличении размера микрокапель (D_K – характерный размер микрокапель, начиная с которого происходит убывание концентрации ПМЧ, он соответствует величине параметра κ, равной единице, и зависит от D_0 и от скорости инициирования и концентрации эмульгатора); для типичных значений концентраций компонентов этот размер составляет $D_K \approx 40$–60 нм [16]. Этим объясняются более низкие значения средних ММ полимера при больших значениях диаметра.

На рис. 4 представлена зависимость среднечисленной M_n от диаметра микрокапель, рассчитанная при $C_M = 3 \times 10^{-5}$ в приближении быстрого обрыва, при этом вероятность попадания радикала в частицу растет с увеличением ее диаметра, но самих частиц становится меньше при заданной объемной доле мономера. В этом приближении и при отсутствии реакции передачи цепи M_n пропорциональна числу частиц. Ранее нами было показано, что концентрация ПМЧ до размера микрокапель D_K не зависит от размера исходных микрокапель, а начиная с D_K уменьшается, что и отражается в падении ММ.

Как следует из анализа формул (9) и (10), M_w/M_n в такой системе будет минимален при $LC_M \gg 1$ и равен двум. ММР при этом полностью определяется реакцией передачи цепи и не зависит от дисперсности исходной эмульсионной системы, а массовая доля цепей длины l определяется наиболее вероятным распределением Флори

$$q_w(l) = C_M^2 l \exp(-C_M l)$$

Напротив, M_w/M_n будет максимален при $LC_M \ll 1$, и в случае зависимости $j(v)$, пропорциональной площади частицы,

$$M_w/M_n = 2\overline{D^2 D^{-2}} \qquad (12)$$

Как показал численный расчет, величина $\overline{D^{-2}}$ близка к величине $1/(\bar{D})^2$, поэтому при $LC_M \ll 1$ величина $M_w/M_n \approx 2K_D$, где K_D – коэффициент полидисперсности распределения ПМЧ по диаметру. В общем случае для произвольного отношения скорости попадания радикалов в ПМЧ и передачи цепи на мономер коэффициент полидисперсности ММР на второй стадии лежит в интервале

$$2K_D > M_w/M_n > 2$$

Поскольку в системах, в которых образование ПМЧ происходит из микрокапель одного диаметра, K_D не превышает 1.07 [16], на всем протяжении второй стадии M_w/M_n в них будет близко к двум.

Приведенные оценки получены в приближении быстрого обрыва, которое может оказаться несправедливым на второй стадии полимеризации (для крупных ПМЧ или высокой концентрации инициатора). Другими словами, для учета влияния скорости обрыва на ширину ММР необходимо решать полную систему уравнений (1), что очень сложно. Но, так как коэффициент полидисперсности распределения ПМЧ по диаметру K_D мало отличается от единицы, ограничимся вычислением ММ в приближении монодисперсной системы полимерно-мономерных частиц.

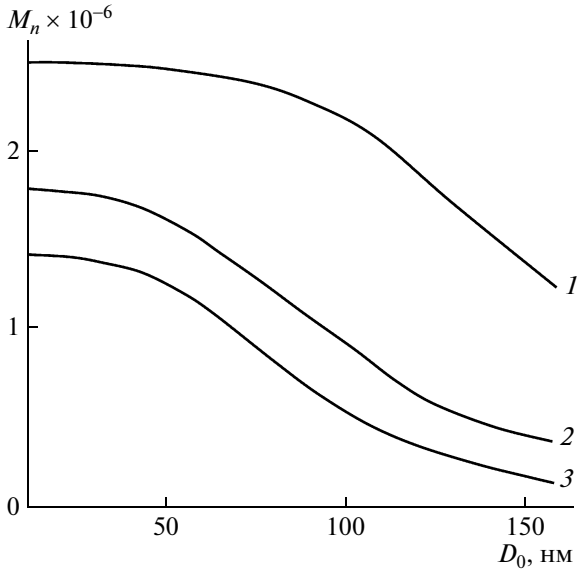


Рис. 4. Зависимость M_n от диаметра микрокапель D_0 в исходной эмульсионной системе. $\rho = 10^{12}$ (*1*), 5×10^{12} (*2*) и 10^{13} см$^{-3}$ с$^{-1}$ (*3*).

Для решения системы (1) в квазистационарном приближении использованы производящие функции

$$\begin{cases} \Phi_1(x) = \sum\limits_l \varphi_1(l) x^l; \\ \Phi(s,x,y) = \sum\limits_{i=2}^{\infty} s^{i-2} \sum\limits_{l=2}^{\infty} \sum\limits_{n=1}^{l-1} \varphi_i(n, l-n) x^n y^{l-n} \end{cases} \qquad (13)$$

Среднечисленная и среднемассовая ММ полимера, рассчитанные с помощью решения уравнений для производящих функций Φ_1 и Φ в отсутствие передачи цепи на мономер имеют вид

$$\begin{cases} M_n^{in} \equiv m_0 \dfrac{\dfrac{\partial \Phi}{\partial x} + \dfrac{\partial \Phi}{\partial y}}{\Phi}\Bigg|_{\substack{s=1 \\ x=1 \\ y=1}} = m_0 L \dfrac{a}{2} \dfrac{I_0(a)}{I_1(a)} \\ M_w^{in} \equiv m_0 \dfrac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + 2\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}}{\dfrac{\partial \Phi}{\partial x} + \dfrac{\partial \Phi}{\partial y}}\Bigg|_{\substack{s=1 \\ x=1 \\ y=1}} = \\ = m_0 L \dfrac{a I_0(a) + \dfrac{3}{16} L I_1(a)}{I_0(a) + a L I_0(a)/4}, \end{cases} \qquad (14)$$

где $a = \left(\dfrac{16V\rho}{k_0 N}\right)^{1/2}$, $I_\nu(z) = \sum\limits_{k=0}^{\infty} \dfrac{(z/2)^{\nu+2k}}{\Gamma(k+1)\Gamma(\nu+k+1)}$ – модифицированная функция Бесселя ν-го порядка ($\Gamma(k)$ в ней – обычная функция Γ).

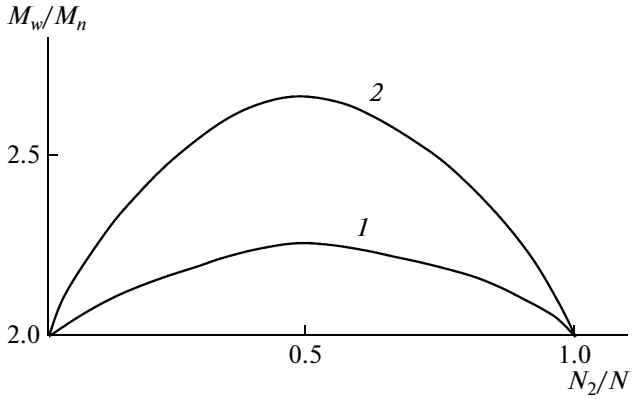


Рис. 5 Зависимость M_w/M_n от соотношения между числом частиц разного размера N_2/N в бидисперсной системе ($LC_M \ll 1$). $D_2/D_1 = 2$ (*1*) и 3 (*2*). $N = N_1 + N_2$.

Как следует из формул (14), коэффициент полидисперсности ММР M_w/M_n является функцией среднего числа радикалов в ПМЧ, $\bar{i} = \frac{a}{4}\frac{I_0(a)}{I_1(a)}$. При увеличении среднего числа радикалов в ПМЧ M_w/M_n уменьшается от $M_w/M_n = 2$ при $\bar{i} = 0.5$ до $M_w/M_n = 1.5$ при $\bar{i} \gg 1$.

Таким образом, учет конечной скорости обрыва в ПМЧ приводит к уменьшению значения M_w/M_n. Это означает, что часто наблюдаемые экспериментальные ММР с M_w/M_n, значительно больше двух, не могут быть объяснены предположением, что исходная эмульсионная система содержит частицы одного размера.

Расчет ММР в бидисперсной системе частиц

При одновременном образовании ПМЧ из мицелл и микрокапель распределение ПМЧ по размерам может быть гораздо более широким. Однако такая система очень сложна для моделирования, и определить факторы, влияющие на характер ММР, затруднительно. Для выявления закономерностей формирования ММР в такой системе рассмотрим модельную систему, содержащую N_1 ПМЧ диаметром D_1, образовавшихся из мицелл, и N_2 ПМЧ диаметром D_2, образовавшихся из капель микроэмульсии ($D_2 > D_1$), т.е. функция распределения ПМЧ *F(D)* по диаметру D имеет вид

$$F(D) = N_1\delta(D - D_1) + N_2\delta(D - D_2)$$

Определить аналитически ММР бидисперсной системы частиц при произвольной скорости обрыва цепи не представляется возможным. Ограничимся рассмотрением двух предельных случаев: для частиц обоих типов справедливо приближение быстрого обрыва; число радикалов в более крупных частицах, образовавшихся из капель микроэмульсии, много больше единицы, а для ПМЧ, образовавшихся из мицелл, справедливо приближение быстрого обрыва.

Для первого предельного случая массовая доля цепей длины l, согласно формуле (9),

$$q_w(l) = l\frac{\frac{N_1}{L_1}\exp(-l/L_1) + \frac{N_2}{L_2}\exp(-l/L_2)}{N_1 j_1 L_1 + N_2 j_2 L_2}, \qquad (15)$$

где $j_i(D_i)$ – скорость попадания радикалов в ПМЧ диаметром D_i.

$$j_i = \frac{\rho D_i^2}{N_1 D_1^2 + N_2 D_2^2}; \qquad L_i = \frac{k_p \phi_M}{\nu_M j_i}\left(1 + \frac{k_{tM}\phi_M}{\nu_M j_i}\right)^{-1}$$

Среднечисленная ММ в такой системе

$$M_n^{in} = \frac{m_0 L}{1 + C_M L},$$

где $N = N_1 + N_2$, $L = \frac{k_p \phi_M N}{\nu_M \rho}$

Коэффициент полидисперсности всегда больше двух и максимален при $N_1 = N_2$ (рис. 5). Максимальное значение M_w/M_n при $LC_M \ll 1$ составляет

$$(M_w/M_n)^{\max} = \frac{(j_1 + j_2)^2}{j_1 j_2}$$

Для определения условий возникновения бимодальности ММР вычислим производную $q_w(l)$ по l. Обозначим $l/L_1 = x$, $L_1/L_2 = \beta$, $A = \frac{N_2 L_1}{N_1 L_2}$ и найдем производную функции $f(x) = x(\exp(-x) + A\exp(-\beta x))$, пропорциональной $q_w(l)$:

$$\frac{df}{dx} = (1 - x)\exp(-x) + A(1 - \beta x)\exp(-\beta x)$$

Это выражение можно представить как разность двух функций

$$\frac{df}{dx} = g_1(x) - g_2(x)$$

$$g_1(x) = A(1 - \beta x)\exp(-\beta x); \quad g_2(x) = (x - 1)\exp(-x)$$

На рис. 6 видно, что в зависимости от значений величин A и β уравнение $df/dx = 0$ может иметь как одно (унимодальное ММР), так и три решения (бимодальное ММР). Чтобы ММР было бимодальным, необходимо выполнение двух условий:

в точке минимума $g_1(x)$ ($x = 2/\beta$) должно выполняться

$$g_1(2/\beta) < g_2(2/\beta),$$

а в точке перегиба $g_1(x)$ ($x = 3/\beta$)

$$g_1(3/\beta) > g_1(2/\beta)$$

При совместном решении этих двух неравенств получим условие, которому должно удо-

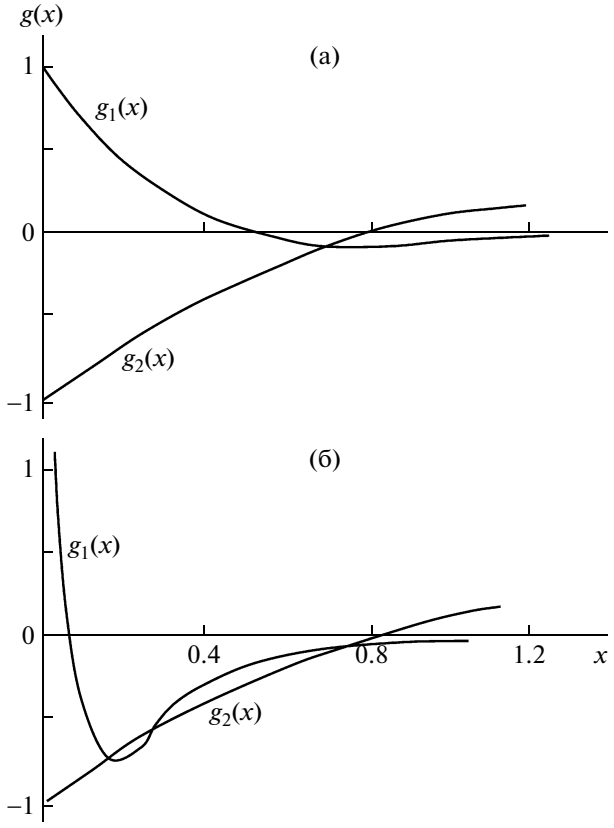


Рис. 6. Графическое решение уравнения:

$g_1(x) = A(1-\beta x)\exp(-\beta x) = (x-1)\exp(-x) = g_2(x)$: а – одно решение (унимодальное ММР); б – три решения (бимодальное ММР).

влетворять отношение N_1/N_2 для того, чтобы ММР было бимодальным:

$$\beta^2(1-2/\beta)\exp(2(1-1/\beta)) > \frac{N_2}{N_1} > \frac{\beta^2}{2}(1-3/\beta)\exp(3(1-1/\beta)) \qquad (16)$$

Эти неравенства совместны не при всех β. Путем графического решения неравенства (16) получено, что β должно превышать некоторую "критическую" величину β_k, близкую восьми. Так как в отсутствие передачи цепи ($LC_M \ll 1$) параметр $\beta = \frac{L_1}{L_2} = \frac{j_2}{j_1}$, можно сделать вывод о том, что ММР в бидисперсной системе частиц может быть бимодальным, если диаметры ПМЧ отличаются не менее, чем в $\sqrt{8}$. Широкое не δ-образное распределение ПМЧ по размерам приведет к "сглаживанию" ММР, которое в такой системе может и не быть бимодальным. На рис. 7 приведены ММР, рассчитанные по формуле (15) при разных

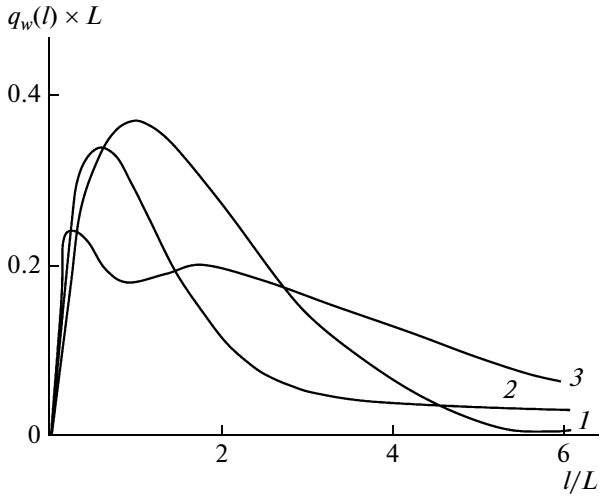


Рис. 7. Нормированное молекулярно-массовое распределение полимера в бидисперсной системе частиц при разном соотношении между крупными и мелкими частицами. $N_2 = 0$ (*1*), $10N_1$ (*2*) и $0.1N_1$ (*3*).

соотношениях между крупными и мелкими частицами.

Для второго предельного случая определим концентрацию $C(l)$ радикалов длины l в крупных ПМЧ. $C(l)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dC}{dt} = \rho_2 - k_0 C(l)\int_0^\infty C(m)dm - \frac{k_p\phi_M}{\nu_M}\frac{\partial C}{\partial l} = 0, \qquad (17)$$

решение которого имеет вид

$$C(l) = \frac{\rho_2\nu_M}{k_p\phi_M}\exp(-l/L_2),$$

где $L_2 = \frac{k_p\phi_M}{\nu_M}\frac{1}{\sqrt{\rho_2 k_o}}$, $\rho_2 = j_2/V_2$ – скорость инициирования в единице объема частицы.

В единицу времени в единице объема системы образуется $g(l) = k_0\int_0^1 C(m)C(1-m)dm$ полимерных цепей. Проинтегрировав $g(l)$, получим $g(l) = \frac{\rho_2 l}{L_2^2}\exp(-l/L_2)$. При этом мгновенная массовая доля цепей длины l мономерных звеньев будет

$$q_w(l) = l\frac{N_2V_2g(l) + j_1\varphi_1(l)}{\int l\left[N_2V_2g(l) + j_1\varphi_1(l)\right]dl}, \qquad (18)$$

где $\varphi_1(l) = \frac{N_1}{2L_1}\exp(-l/L_1)$ – функция распределения ПМЧ, образовавшихся из мицелл, по длине растущих радикалов $L_1 = \frac{k_p\phi_M}{\nu_M j_1}$.

Подставив в формулу (18) выражения для $\varphi_1(l)$ и $g_1(l)$, окончательно получим для

$$q_w(l) = \frac{l}{L_1^2}\frac{\exp(-l/L_1) + 2\dfrac{l}{L_1}\left(\dfrac{L_1}{L_2}\right)^2\dfrac{N_2 j_2}{N_1 j_1}\exp(-l/L_2)}{1 + 4\dfrac{N_2 j_2 L_2}{N_1 j_1 L_1}} \quad (19)$$

В итоге имеем неравенства, при выполнении которых в данной системе ММР будет бимодальным:

$$\frac{1 - \dfrac{3+\sqrt{3}}{\beta}}{\sqrt{3}\beta(\sqrt{3}+1)^2}\exp\left(\frac{3+\sqrt{3}}{\beta}(\beta-1)\right) > \frac{N_2 j_2}{N_1 j_1} > \frac{1 - \dfrac{2+\sqrt{2}}{\beta}}{2\beta(\sqrt{2}+1)}\exp\left(\frac{2+\sqrt{2}}{\beta}(\beta-1)\right) \quad (20)$$

Поскольку среднее число радикалов в каплях мономера много больше единицы, рассмотренный предельный случай применим к эмульсионным системам, содержащим макрокапли мономера и ПМЧ с узким распределением по размерам. Если число и размер макрокапель мономера удовлетворяют неравенствам (20), то причиной образования бимодального ММР будут макрокапли мономера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ранее построенной нами математической модели процесса эмульсионной полимеризации плохо растворимых в воде мономеров, позволяющей рассчитывать скорость полимеризации, концентрацию и распределение ПМЧ по размерам, можно рассчитывать и ММР полимера. Изучение влияния дисперсности исходной эмульсии на ММР показывает, что если ПМЧ образуются из микрокапель мономера одного размера, то при увеличении размера этих микрокапель средние ММ полимера уменьшаются. Определены условия появления второго пика на ММР и показано, что при одновременном образовании ПМЧ из мицелл и микрокапель мономера, ММР системы является широким и, в некоторых случаях, бимодальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Min K.W., Ray W.H.* // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. C. 1974. V. 11. № 2. P. 177.
2. *Saldicar E., Dafniotis P., Ray W.H.* // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. 1998. V. 38. № 2. P. 207.
3. *Richards J.R., Condalidis J.P., Gilbert R.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 9. P. 2727.
4. *Rawlings J.B.* // Ph.D Thes. University of Wisconsin, 1985.
5. *Penlidis A., Hamielec A.E., MacGregor A.E.* // J. Vinyl Technol. 1984. V. 6. № 4. P. 134.
6. *Miller C.M., Clay P.A., Gilbert R.G., El-Aasser M.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 6. P. 989.
7. *Said Z.F.M.* // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 2. P. 405.
8. *Piirma I., Kamath V.R., Morton M.* // Polym. Prepr. 1975. V. 16. № 1. P. 187.
9. *Clay P.A., Gilbert R.G.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 2. P. 552.
10. *Tobita H., Suzuki K.* // Fukui Daigaku Daigakuin Kogaku Kenkyuka Kenkyu Hokoku. 2007. V. 55. P. 23.
11. *Arzamendi G., Sayer C., Zoco N., Asua J.M.* // Polym. Reaction Eng. 1998. V. 6. № 3–4. P. 193.
12. *Echevarria A., Leiza J.R., De La Cal J.C., Asua J.M.* // AIChE J. 1998. V. 44. № 7. P. 1667.
13. *Кучанов С.И.* // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1975. Т. 7. С. 167.
14. *Flory P.J.* // Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953. P. 743.
15. *Багдасарян Р.Х.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
16. *Хаддаж М.Х., Литвиненко Г.И., Грицкова И.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 4. С. 642.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5 с. 817–821

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+127)

STUDY ON SURFACE HYDROLYTIC KINETICS OF POLY(VINYL ACETATE) GRAFTED ONTO POLYURETHANE FILM[1]

© 2011 г. Xiangdong Zhou and Taoyong Zhang

College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China

e-mail: zhouxiangdong@suda.edu.cn

Received May 24, 2010

Revised Manuscript Received September 20, 2010

Abstract—Alkali catalytic hydrolysis of poly(vinyl acetate) (PVAc) grafting onto polyurethane film surface was a heterogeneous reaction. The hydrolysis was carried on the PVAc particle surface, and the concentration of the alkali in the system was tested by titration method. The kinetics of PVAc surface hydrolytic reaction was studied by simple second-order reaction model. From linear regression analysis of experimental data, we inferred that the activation energy (E_a) and pre-exponential factor (A) of PVAc surface hydrolytic reaction were 70.7 ± 0.2 kJ mol^{-1} and $(5.7 \pm 0.5) \times 10^{12}$ kg mol^{-1} s^{-1}, respectively. The results of transmission electron microscopy stated that the apparent hydrolytic degree was 2.1% when the surface of PVAc particle hydrolyzed absolutely.

INTRODUCTION

Polyurethane (PU) elastomer, widely used in many fields, has not only good wearability but also high hardness, intensity and considerable tenacity [1]. However, its surface resistivity ranges from 10^{11} to $10^{13}\,\Omega$ and its volume resistivity from 10^{10} to $10^{12}\,\Omega$ cm [2]. Because of friction, it often produces static electricity which will cause a series of disasters. At present, methods of avoiding or suppressing static electricity in PU elastomer mainly include: (1) blending antistatic agent or conductivity additive into PU; (2) changing the PU structure to make it have electric conductivity [3, 4]. In the first method, the antistatic durability of PU is unavoidable poor, as the antistatic agent is simply blending with the substrate of PU. In view of this question, we made the surface antistatic performance of the PU elastomer better by grafting with antistatic agent. Considering that there is few functional groups on the surface of PU, it is very difficult to graft antistatic agent by crosslinking reaction. Therefore, using benzoyl peroxide as photoinitiator, vinyl acetate (VAc) was grafted onto PU elastomer under UV light. After surface hydrolysis reaction, hydroscopic hydroxyl group was formed on the surface of the PU. Under the catalysis of $MgCl_2$, the antistatic agent was combined with hydroxyl by chemical linkage which improved the antistatic durability of PU. Researches about surface antistatic of PU had been reported [5, 6]. The investigation focused on the surface hydrolytic kinetics of PVAc grafting on PU film (PU-*g*-PVAc film) for further study the surface antistatic modification of PU in theory.

[1] Статья печатается в представленном авторами виде.

EXPERIMENTAL

Materials

PU-*g*-PVAc membrane (5 cm × 5 cm × 0.3 mm) was prepared in our group and according to the reference (or briefly describe the synthetic route) and cut into pieces before use. Iodine, methyl alcohol, and hydrochloric acid were used without further purification.

Hydrolysis of PU-g-PVAc Film

To a 100 ml three-necked flask which was fitted with a mechanical stirrer, funnel and thermometer, some PU-*g*-PVAc films and methanol-water (the ratio of methanol and water) solution were added. The mixture was placed in a water bath under rapid stirring (300 rpm) at a certain temperature. 10 minutes later, the quantificational sodium hydroxide aqueous solution (equal to the original molar concentration of hydroxide ion) was added. Some time (i.e., 1 minute, 5 minutes, 10 minutes, 15 minutes, 20 minutes, 30 minutes, etc., respectively) later, quantified solution was taken out, weighed, and titrated by standard hydrochloride acid, and phenolphthalein was used as indicator. The molar concentration of remain alkali ($[OH^-]$) in reaction system was calculated by using Eq. (1):

$$[OH^-] = \frac{(V_1 - V_2) \times C}{W \times (M_1/M_2)}\ (\text{mol kg}^{-1}), \qquad (1)$$

where V_1 and V_2 denote the volume (litre) of HCl before and after titration, respectively. C denotes the concentration (mol l^{-1}) of HCl. M_1 and M_2 denote mass of sample, gross mass of sodium hydroxide and

methanol aqueous solution, respectively. W denotes mass of the reaction system which includes PU-*g*-PVAc film, sodium hydroxide and methanol aqueous solution.

Observation of the Shape of PU-g-PVAc Film after Hydrolysis

The shape of the PU-*g*-PVAc films which were hydrolyzed in different concentration of sodium hydroxide aqueous solution and dyed by phosphotungstic acid, was observed by transmission electron microscope (TEM JEM-100SX; JEOL. Ltd., Tokyo, Japan).

Qualitative Test of Hydrolytic Degree of PU-g-PVAc Film

The hydrolyzed PU-*g*-PVAc films were immersed in 1% (wt%) iodine alcohol solution and washed absolutely after ten minutes. The color changes of PU-*g*-PVAc films were observed after vacuum dryness. If the PU-*g*-PVAc film entirely hydrolyzed, it would display blue color. If the film partly hydrolyzed, it would turn red, and the hydrolytic degree of the PU-*g*-PVAc film was lower as the film getting deep red [7].

Apparent Hydrolytic Degree of PU-g-PVAc Film

The apparent hydrolytic degree (A_h) was calculated by using Eq. (2):

$$A_h = 100(W_0 - W_1)/W_0 \ (\%), \qquad (2)$$

where W_0 and W_1 denote the weights of PU-*g*-PVAc film before and after hydrolysis, respectively.

Calculation of Correlation Coefficient of Fitting Line

The correlation coefficient (r) of fitting line was calculated by using Eq. (3) [8]:

$$r = \frac{n\Sigma xy - \Sigma x\Sigma y}{\sqrt{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}\sqrt{n\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2}}, \qquad (3)$$

where r denotes correlation coefficient of fitting line, n denotes group number of experimental data used by the fitting line, x and y denote abscissa data and ordinate data used by the fitting line, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Hydrolytic Reaction Kinetics Model of PU-g-PVAc Film Surface

In the hydrolysis experiment, we found that the hydrolysis carried on extremely rapidly in the first stage and it would slow down through qualitative test of the hydrolytic degree of PU-*g*-PVAc film. The hydrolysis increased obviously when some methanol was added later, thus we conceived that the hydrolysis of PU-*g*-PVAc film was carried on two stages. Firstly, the hydrolysis reaction mainly occurred on the PVAc particle surface, as the ester group ($-OCOCH_3$) on the PVAc surface is accessible for hydroxyl ion (OH^-) to initiate hydrolysis reaction. Therefore, the hydrolysis in this stage carried on quickly. We named the first stage as surface hydrolysis reaction stage. After the ester group on the PVAc surface hydrolyzed completely, OH^- started to diffuse inside the PVAc particle and react with interior ester group. The diffusing speed of OH^- inside the PVAc particle was slow, the hydrolysis speed decreased in this stage. After adding methanol, the surface area of the PVAc particle increased as the methanol's swelling action, and the methanol also improved the diffusion performance of OH^- in the interior of PVAc particle. As a result, the speed of hydrolysis increased. This stage was named as interior hydrolysis reaction stage. Based on these hypothesis [9, 10], we thought that the base-catalyzed hydrolysis of PVAc-g-PU was a heterogeneous reaction. In order to determine the hydrolysis kinetics of PVAc, diffusional disturbance of OH^- inside and outside PVAc particles should be excluded. In this paper, the kinetics of hydrolysis is only aimed at the surface of PVAc particle, the influence of internal diffusion need not be considered. The influence of external diffusion can be eliminated by increasing the speed of stirring [11]. In our previous study, the results showed that the surface hydrolysis rate of PVAc-*g*-PU had nothing to do with stirring speed when the speed exceeded 250 rpm. So we chose 300 rpm in the hydrolysis experiment. The surface hydrolysis kinetics of PVAc particle could be disposed by the second-order reaction model, and its reaction velocity was mainly controlled by the concentration of alkali in the system and the concentration of ester group on the surface of PVAc particle [12, 13], that is:

$$R = -d[OH^-]/dt = -d[OAc]/dt = k[OH^-][OAc] \quad (4)$$

In the formula, R, $[OH^-]$ and [OAc] denote PVAc surface hydrolysis reaction speed on PU-*g*-PVAc film, molar concentration of hydroxyl ion in the reaction, molar concentration of ester group on the surface of PVAc particle at the moment of t, respectively. k denotes the surface hydrolysis speed constant of PVAc.

If a denotes requirement molar concentration of alkali that one gram (1 g) PVAc grafted onto PU-*g*-PVAc film hydrolyzed absolutely, then [OAc] can be defined as:

$$[OAc] = a - \left([OH^-]_0 - [OH^-]\right) \qquad (5)$$

In the formula, $[OH^-]_0$ denotes molar concentration of alkali in the original reaction system.

Table 1. A_h and linear regression equations correspond to fitting lines

No.	$[OH^-]_0$, 10^{-3} mol kg^{-1}	A_h, %	Linear regression equation	r
A	13.25	2.05	$1/[OH^-] = 41.67t + 73.16$	0.9998
B	48.25	2.64	$1/[OH^-] = 9.44t + 14.36$	0.9896
C	57.45	3.28	$1/[OH^-] = 5.05t - 6.44$	0.9855
D	62.25	3.97	$1/[OH^-] = 5.48t - 46.47$	0.9628

Note: The hydrolysis temperature (T) was 333.15 K.

Put Eq. (5) into Eq. (4), and then got surface hydrolysis kinetics equation of PU-*g*-PVAc as follows:

$$d[OH^-]/dt = k[OH^-]\left([OH^-]_0 - a - [OH^-]\right) \quad (6)$$

When $[OH^-]_0 = a$, then Eq. (6) can be changed into Eq. (7) by definite integral.

$$1/[OH^-] = kt + 1/[OH^-]_0 = kt + 1/a \quad (7)$$

To PU-*g*-PVAc film, the content of PVAc is a definite value, also a is a constant. Therefore, when $[OH-]_0 = a$, $1/[OH^-]$ is ordinate and t is abscissa, a fitting line can be obtained. The slope and intercept of the line are k and $1/a$, respectively.

When $[OH^-]_0 \neq a$, in the process of surface hydrolysis on the PU-*g*-PVAc film, $[OH^-]_0 - a - [OH^-] < 0$. Therefore, Eq. (6) is changed into Eq. (8) by definite integral.

$$\ln \frac{a[OH^-]}{[OH^-]_0\left([OH^-] + a - [OH^-]_0\right)} = k\left([OH^-]_0 - a\right)t \quad (8)$$

Require $b = a/[OH^-]_0$, Eq. (8) can be changed to:

$$\ln \frac{[OH^-]}{[OH^-] + (b-1)[OH^-]_0} = k[OH^-]_0(1-b)t - \ln b \quad (9)$$

For certain reaction system, a is a fixed value, but the value of $[OH^-]_0$ can be determined by the quantity of the alkali added in the experiment. Therefore, b is also a constant, and fitting line can be obtained by the left item of Eq. (9) vs. t. The slope and intercept of the line are $k[OH^-]_0(1-b)$ and $(-\ln b)$, respectively.

Thus, it can be seen that we can divide the stage of hydrolysis reaction when the value of a is determined. The value of a can be obtained by the two methods:

(1) PU-*g*-PVAc films with same weight are added into alkali solutions with different concentration, and PVAc hydrolysis kinetics data are determined. From Eq. (7) and Eq. (9), we know that $1/[OH^-]$ vs. t has linear relationship when $[OH^-]_0 = a$. Thus, fitting lines can be obtained by $1/[OH^-]$ vs. t when the molar concentrations of alkali in the original reaction system are different, we may choose $[OH^-]_0$ corresponding best linear correlation coefficient as the value of a.

(2) The shape of PU-*g*-PVAc film can be observed by TEM when the apparent hydrolytic degree (A_h) of PVAc is different. When the value of molar concentration of alkali solution exceeds a, the PVAc particle will bring endo-hydrolysis, this will make the interior shape of PVAc particle changed. Thus, we can choose maximum molar concentration of the alkali to calculate the value of a when the interior shape of PVAc particle has no change. From the fitting line by $\ln k$ vs. $1/T$ from the experimental data, we can get the reaction activation energy and pre-exponential factor of PU-*g*-PVAc hydrolysis reaction by the slope and intercept of the fitting line corresponds to the Arrhenius formula ($\ln k = -E_a/RT + \ln A$).

Determining the Value of a

The molar concentration of hydroxyl ion ($[OH^-]$) was determined by neutralization titration in the hydrolysis system. The reciprocal values of molar concentration of hydroxide ion ($1/[OH^-]$) were calculated, and the results of $1/[OH^-]$ vs. t were disposed by linear regression method. The linear regression equations and apparent hydrolytic degree (A_h) were listed in Table 1.

In fact, it took 1–2 minutes from sampling to titration in the experiment, therefore, the molar concentration of hydroxyl ion ($[OH^-]$) determined by neutralizing titration was smaller than the actual value of $[OH^-]$ at the time while sampling. According to Eq. (7), the intercept ($1/a$) of fitting line was more than the intercept in theory ($1/[OH^-]_0$). From Table 1, we may observe that the intercepts of fitting lines (B, C, D) are less than their intercepts in theory, and the intercepts of fitting lines (C, D) are negative, so the linear regression equations correspond to fitting lines (B, C, D) should be excluded as they are inconsistent with the actual situation. Although the intercept of fitting line A is less than its intercept in theory, there is only minor difference between them, and its correlation coefficient (r) is the highest. Thus, $[OH^-]_0$

Table 2. k and linear regression equations correspond to fitting lines

$[OH^-]_0$, 10^{-3} mol kg^{-1}	T, K	Linear regression equation	r	k, kg mol^{-1} min^{-1}
21.01	303.15	$1/[OH^-] = 3.44t + 47.02$	0.9892	3.44
17.36	313.15	$1/[OH^-] = 9.67t + 56.72$	0.9899	9.67
14.46	323.15	$1/[OH^-] = 22.49t + 65.39$	0.9923	22.49
13.25	333.15	$1/[OH^-] = 41.67t + 73.16$	0.9999	41.67
9.54	343.15	$1/[OH^-] = 110.54t + 95.08$	0.9944	110.54
5.13	363.15	$1/[OH^-] = 359.14t + 192.88$	0.9988	359.14

(13.25×10^{-3} mol kg^{-1}) corresponds to fitting line A was used as the value of a, in another word, the surface hydrolysis of PU-g-PVAc film most completed when the apparent hydrolysis degree (A_h) was 2.05%. Figure 1a showed that the lamella of PVAc particle grafting on the PU film changed entirely when the hydrolysis temperature was 333.15 K and A_h was 2.1%, while in Fig. 1b there was crackle emerge inside the particle except full changes of lamella of PVAc particle when A_h was 3.4%, which indicated that the inner hydrolysis reaction of PVAc had carried on. Because the value of A_h (2.05%) corresponding to fitting line A in Table 1 is as near as value of A_h (2.1%) in Fig. 1a, the hypothesis conditions for determining the value of a are consistent with the experimental results.

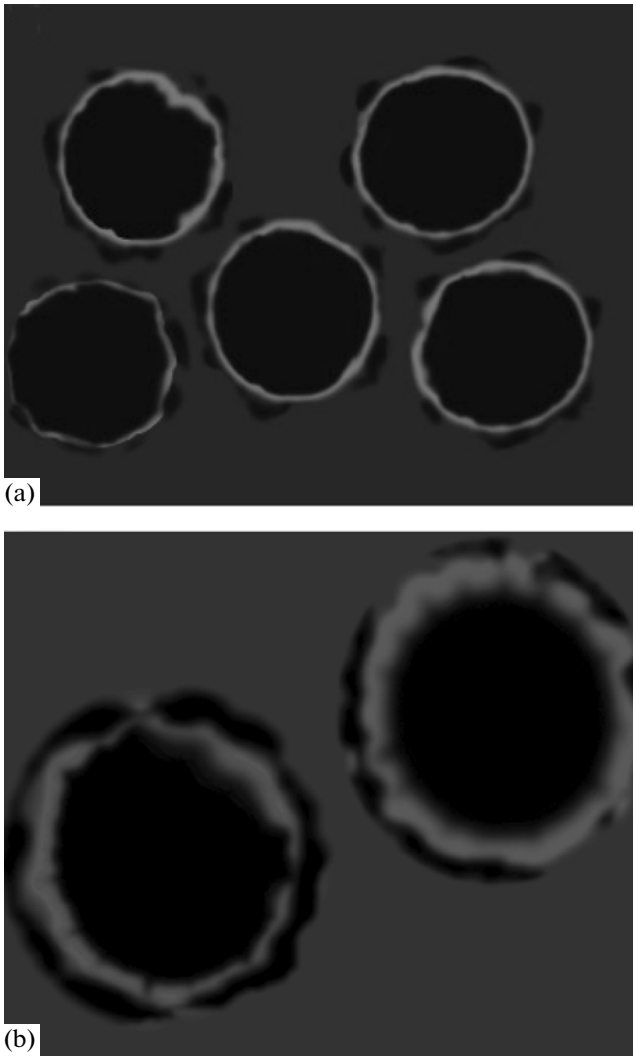


Fig. 1. TEM photos of PU-g-PVAc film after hydrolysis. (a) $A_h = 2.1\%$, $T = 333.15$ K (×7500), (b) $A_h = 3.4\%$, $T = 333.15$ K (×15000).

Surface Hydrolysis Kinetics Parameters of PU-g-PVAc Film

The reciprocal values of molar concentration of hydroxide ion ($1/[OH^-]$) were calculated and the results of $1/[OH^-]$ vs. t were disposed by linear regression method. The linear regression equation and rate constant (k) were listed in Table 2.

Table 2 states that linearity of fitting lines are good because their correlation coefficients (r) are all over 0.98. This demonstrated that Eq. (7) and its assumed condition are established when the hydrolysis temperature ranges from 303.15 K to 363.15 K. The linear regression equation corresponding to kinetic data (Table 2) is described as follows:

$$\ln k = -8.5079 \times 10^3 / T + 29.3775 \qquad (10)$$

According to Arrhenius formula:

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \qquad (11)$$

From Eq. (10) and Eq. (11), we know that activation energy (E_a) and pre-exponential factor (A) of the surface hydrolysis of PVAc on the PU-g-PVAc film are 70.7 ± 0.2 kJ mol^{-1} and $(5.7 \pm 0.5) \times 10^{12}$ kg mol^{-1} s^{-1}, respectively.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by National Key Technology R & D Program of China (contract grant number: 2007BAE41B04).

REFERENCES

1. *Polyurethane Elastomer Manual*, Ed. by Shanxi Institute of Chemical Industry (Chemical Industry Press, Beijing, China, 2000).
2. X. Zhou and P. Liu, Elastomerics **12**, 49 (2002).
3. F. Zhang, Polymer Material **24**, 34 (1995).
4. C. Zhao, *Antistatic Technology of Polymer Materials* (Textile Industry Press, Beijing, China, 1996).
5. X. Zhou and P. Liu, J. Appl. Polym. Sci. **90**, 3617 (2003).
6. X. Zhou and P. Liu, Elastomerics **13**, 25 (2003).
7. J. Deng, W. Yang, and B. Ranby, J. Appl. Polym. Sci. **77**, 1522 (2000).
8. Q. Qu, X. Zhao, and G. Yuan, *Statistical Analysis Technique* (Tsinghua University Press Beijing, China, 2004).
9. S. Choi, K. Lee, and J. Lee, J. Appl. Polym. Sci. **77**, 500 (2000).
10. T. Markley and R. Pinschmidt, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **34**, 2581 (1996).
11. X. Ge, Z. Wang, Y. Jin, and D. Yang, Chemical Reaction Engineering and Technology **14**, 138 (1998).
12. P. Chen, Q. Zhao, X. Li, and J. Li, Polymer Materials Science and Engineering **16**, 54 (2000).
13. C. Finch, *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications* (John Wiley & Sons Ltd, London, 1973).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 5, с. 822–823

НЕКРОЛОГ

ЮРИЙ БОРИСОВИЧ МОНАКОВ (1942–2011)

3 января 2011 г. ушел из жизни академик Юрий Борисович Монаков – выдающийся российский ученый, крупный специалист в области химии высокомолекулярных соединений и металлокомплексного катализа.

Ю.Б. Монаков родился 7 августа 1942 г. в г. Ташкенте. В 1965 г. он окончил Ташкентский текстильный институт и был оставлен на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений для преподавательской работы. С 1968 г. научная деятельность Юрия Борисовича связана с Институтом химии Башкирского филиала АН СССР (ныне ИОХ УНЦ РАН), где он прошел путь от младшего научного сотрудника до научного руководителя отдела высокомолекулярных соединений. В 1970 г. Ю.Б. Монаков получил степень кандидата, а в 1981 г. – доктора химических наук, в 1990 г. был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1997 г. – действительным членом РАН (Отделение химии и наук о материалах).

Основные научные достижения Ю.Б. Монакова связаны с исследованиями стереоспецифической полимеризации диенов и механизмов стереорегулирования. Им были выявлены основные факторы, определяющие стереоспецифичность действия титановых, ванадиевых и лантанидных каталитических систем; разработаны методы, позволяющие на основе молекулярно-массовых характеристик полимеров определять число типов активных центров каталитических систем и оценивать кинетические параметры каждого из них; предложены высокоэффективные и экологически безопасные каталитические системы *цис*-полимеризации и сополимеризации, базирующиеся на растворимых в углеводородах комплексах галогенидов лантанидов с фосфор- и серосодержащими лигандами. Важную роль в развитии химии полимеров сыграли работы Юрия Борисовича по окислительной деструкции природных полисахаридов (хитозана, арабиногалактана) с целью получения сорбентов и носителей лекарственных средств; синтезу сополимеров этилена с карбоксилсодержащими мономерами и получению иономеров на их основе; разработке методов получения жидких хлоропреновых каучуков с функциональными группами; полимеризации кремнийорганических ацетиленов в присутствии различных соединений переходных металлов III-VI групп; катионной полимеризации функциональных винилсиланов и фульвенов; изучению закономерностей метатезисной и аддиционной полимеризации полициклических непредельных мостиковых соединений.

Значительное место в работе Ю.Б. Монакова занимали прикладные исследования. Под его руководством разработана и внедрена новая технология получения синтетической гуттаперчи, созданы тест-система для ранней диагностики сахарного диабета, которая уже прошла клинические испытания, и препарат “Энтерозим” для лечения различных форм энтеритов у животных.

Результаты исследований Юрия Борисовича отражены в 6 монографиях, 680 статьях в отечественных и зарубежных журналах, 80 авторских свидетельствах и патентах.

Ю.Б. Монаков вел активную преподавательскую работу на кафедре физической химии и химической экологии Башкирского государственного университета, им подготовлено 7 докторов и 40 кандидатов химических наук. Он являлся членом Президиума Уфимского научного центра

РАН, Совета по присуждению премий Правительства РФ в области науки и техники, научных советов РАН по высокомолекулярным соединениям и катализу, заместителем председателя диссертационных советов в Уфе и Волгограде. В течение многих лет Юрий Борисович был членом редколлегии журнала "Высокомолекулярные соединения" и ряда других научных журналов.

За свой плодотворный труд Ю.Б. Монаков был отмечен орденом Дружбы народов (1986 г.), медалью "За доблестный труд" (1970 г.), премией Правительства РФ в области науки и техники (2005 г.), премией им. С.В. Лебедева РАН (1992 г.), премией Правительства Республики Коми (2006 г.), премией им. С.Р. Рафикова Академии наук Республики Башкортостан (2009 г.). В 1995 г. ему было присвоены звания Заслуженного деятеля науки и Почетного члена Академии наук Республики Башкортостан.

Светлая память о Юрии Борисовиче Монакове навсегда останется в сердцах его коллег, учеников и друзей.