

ISSN 2308-1139

Том 65, Номер 4

Июль - Август 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия Б

Химия полимеров

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 4, серия Б, 2023

КАТАЛИЗ

- Высокоактивные катализаторы на основе гибридных салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) для синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена с незацепленными макромолекулами
И. В. Олейник, И. К. Шундрин, И. И. Олейник 243
- Нейтральный красный и сафранин Т в фотополимеризации метилметакрилата и других (мет)акриловых мономеров
О. С. Лизякина, Л. Б. Ваганова, Д. Ф. Гришин 254
-

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

- Синтез биоразлагаемых полимеров на основе L-лактида в присутствии безметаллового органического катализатора
А. А. Пучков, Н. Г. Седуш, А. С. Чиркова, Т. Н. Бозин, С. Н. Чвалун 265
-

СИНТЕЗ

- Синтез композитных полимерных частиц методом затравочной эмульсионной полимеризации и формирование фотонных кристаллов на их основе
О. Д. Якобсон, Е. М. Ивановка, Г. В. Ваганов, Е. Л. Краснопева, Н. Н. Шевченко 275
-

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

- Реакционная способность новых мономеров зеленой химии полиуретанов, механизм реакции и влияние среды
М. В. Забалов, М. А. Левина, В. Г. Крашенинников, Р. П. Тигер 286
-

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

- Особенности проявления множественной люминесценции диады, включающей имидазольный и кумариновый фрагменты, в фотоотвержденных акриловых сетчатых полимерах
И. А. Матвеева, В. Т. Шашкова, А. В. Любимов, Г. В. Любимова, Л. С. Кольцова, А. И. Шиенок, Н. Л. Зайченко 295
- Синтез ароматических полиамидинов реакцией [2 + 2]–циклоприсоединения
Д. М. Могнонов, В. В. Хахинов, Н. И. Ткачева, С. В. Морозов 304
- Привитая полимеризация 5-винилтетразола на хитозан
В. Н. Кижняев, И. Д. Балаховцев, М. В. Пензик, Ф. А. Покатилов, О. А. Эдельштейн 312
-
-

ВЫСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ САЛИЦИЛАЛЬДАРИЛИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИХЛОРИДА ТИТАНА(IV) ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С НЕЗАЦЕПЛЕННЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

© 2023 г. И. В. Олейник^а, И. К. Шундрин^а, И. И. Олейник^{а,*}

^аНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 9, Россия

*e-mail: oleynik@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 30.07.2023 г.

Изучены особенности полимеризации этилена в присутствии салицилальдарилиминовых комплексов дихлорида титана(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу, а именно $\{2-[(4-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{N}=\text{CH}]-6-\text{R}^1-4-\text{R}^2-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2\text{TiCl}_2$ ($\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{CMe}_2(\text{Ph})$; $\text{R}^2 = \text{H}$, Me , OMe , $t\text{-Bu}$, $\text{CMe}_2(\text{Ph})$, Cl , Br) в присутствии метилалюмоксана. Все комплексы являются высокоактивными (до $27.8 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) в температурном интервале 10–60°C и образуют порошкообразный сверхвысокомолекулярный полиэтилен ($M = (4.4\text{--}16.0) \times 10^6 \text{ г/моль}$) с низким числом межмолекулярных зацеплений. Показано, что в процессе полимеризации комплексы иммобилизируются на макромолекулах сверхвысокомолекулярного ПЭ.

DOI: 10.31857/S2308113923700560, EDN: VAIYCY

ВВЕДЕНИЕ

Линейный полиэтилен с величиной молекулярной массы M_n , находящейся в диапазоне $10^6\text{--}10^7$ (сверхвысокомолекулярный полиэтилен), обладает комплексом физико-химических характеристик, делающих его ценным конструкционным материалом [1–7]. Промышленное производство сверхвысокомолекулярного ПЭ осуществляется полимеризацией этилена на гетерогенных мультицентровых катализаторах (классические катализаторы Циглера–Натта и титан-магниевые катализаторы), оптимум производительности которых достигается при повышенной температуре. Близкое расположение активных центров на поверхности и в порах частиц гетерогенных катализаторов и затрудненность кристаллизации макромолекулы при повышенной температуре благоприятствует образованию межмолекулярных зацеплений. В связи с этим промышленный сверхвысокомолекулярный ПЭ характеризуется высокой степенью взаимного переплетения макромолекул. Наличие большого количества межмолекулярных зацеплений является причиной высокой вязкости расплава, из-за которой ком-

мерческий сверхвысокомолекулярный ПЭ не может быть переработан традиционными методами (например, литьем под давлением, выдувным формованием, экструзией и т.д.), поэтому используют специальные методы, например переработку сверхвысокомолекулярного ПЭ в высокомолекулярное высокопрочное волокно осуществляют методом геле-прядения низкопроцентных растворов сверхвысокомолекулярного ПЭ в подходящем растворителе при высокой температуре [8–13]. Сложность и высокая стоимость практического осуществления технологии – причины, по которым в России отсутствует производство волокна сверхвысокомолекулярного ПЭ геле-прядением.

Технологически более совершенным и экологичным способом получения высокомолекулярных высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ из реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ с низким количеством межмолекулярных зацеплений (незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ) является метод холодного формования [14–18]. Метод основан на твердотельной деформационной обработке реакторных порошков при температурах ниже

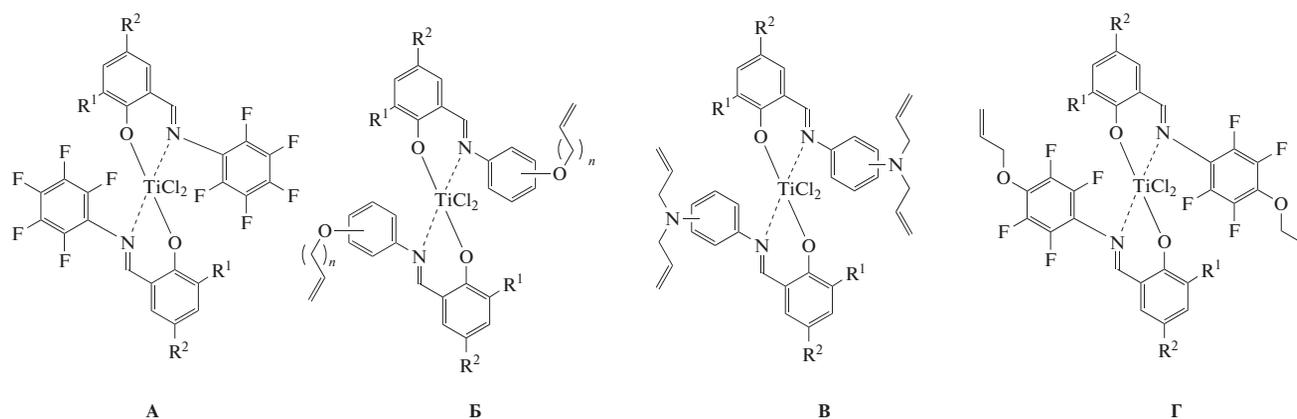


Схема 1

плавления кристаллической фазы сверхвысокомолекулярного ПЭ, в результате которой получают монолитную ленту для последующей многократной вытяжки волокна. Высоkokристаллический сверхвысокомолекулярный ПЭ с незацепленными макромолекулами обладает удивительной способностью течь под нагрузкой при температуре ниже точки плавления легче, чем при температуре выше точки плавления из-за того, что выше температуры плавления макромолекулы быстро запутываются [17, 18].

Для получения порошков незацепленного сверхвысокомолекулярного ПЭ путем прямого контролируемого синтеза следует использовать гомогенный одноцентровый катализатор при высоком разбавлении. При выбранных оптимальных экспериментальных условиях насцентные полимеры почти не содержат межмолекулярных зацеплений и характеризуются очень высокой кристаллическостью, высокой температурой плавления и пригодностью к твердотельной обработке [19–25].

При полимеризации этилена в присутствии гомогенных катализаторов на основе салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих пентафторфенилиминогруппу (схема 1, структура А), образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ с незацепленными макромолекулами, если полимеризация проводится при низкой температуре [20, 26]. Низкая концентрация комплекса уменьшает вероятность взаимного переплетения растущих макромолекул, а поддержание температуры полимеризации ниже температуры кристаллизации облегчает образование кристаллитов, что благоприятствует образованию сверхвысокомолекулярного ПЭ с незацепленными макромолекулами. Такой сверхвысокомолекулярный ПЭ может быть переработан в волокна ниже температуры плавления методом холодного формования [20, 22].

Барьером для практического применения каталитических систем на основе комплексов типа А является склонность образующегося полимера сильно налипать на внутренние стенки, мешалку и терморегулирующее оборудование промышленного реактора. Налипание полимера нарушает отвод тепла и делает невозможным управление процессом полимеризации [20, 22, 26, 27].

Таким образом, проблема заключается в том, что гомогенные одноцентровые катализаторы не могут быть использованы в промышленной технологии, а гетерогенные мультицентровые катализаторы формируют только высокозацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ. Решение проблемы получения порошков незацепленных полимеров заключается в создании и использовании “одноцентровых гетерогенных катализаторов”, в которых на частице носителя присутствует единственный активный центр. Такую форму катализатора на носителе нельзя получить обычными методами нанесения или закрепления.

Нами было показано, что формирование “одноцентровых гетерогенных катализаторов” происходит во время полимеризации этилена на гомогенных салицилальдарилиминных комплексах дихлорида титана(IV), содержащих ω-алкенилокси- или диаллиламинофенилиминогруппы (схема 1, структуры Б и В) [28–33]. Такие комплексы, выполняя роль сомономера, самоиммобилизируются (ковалентно закрепляются) на растущей макромолекуле полиэтилена в процессе полимеризации; в результате гомогенная каталитическая система переходит в гетерогенное состояние. При этом макромолекула полимера несет только одну молекулу комплекса. Описанные каталитические системы продуцируют сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью зацеплений макромолекул в форме порошка с мелкими частицами и низкой насыпной плотностью без налипания на поверхности реактора. Удивительно, что аналоги таких комплексов, не содержащие ω-алкенилокси-

си- или диаллиламиногруппу, вообще не способные продуцировать сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Дальнейшее совершенствование каталитической системы видится в использовании гибридных комплексов, получающихся введением атомов фтора в аллилоксифенилиминогруппу салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) (структура Г). Поскольку в таких комплексах объединены структуры комплексов А и Б, следует ожидать проявления у комплексов типа Г синергического эффекта – способности продуцировать сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью переплетения макромолекул с большей молекулярной массой и большей производительностью при повышенных температурах.

В настоящей работе изучены каталитическая активность систем на основе салицилальдарилиминных комплексов дихлорида(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу, при полимеризации этилена и свойства образующегося полиэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции с использованием чувствительных к воздуху и влаге соединений выполняли в атмосфере аргона с помощью стандартных методов Шленка.

Толуол (Laboratory reagent $\geq 99.3\%$, “Sigma-Aldrich”) и гексан (безводный, 95% , “Sigma-Aldrich”) кипятили с натрий-калиевым сплавом 50 : 50 и перегоняли под аргоном. Дихлорметан (ACS reagent $\geq 99.5\%$, “Sigma-Aldrich”) кипятили с порошком гидроксида кальция (reagent grade 90–95%, “Sigma-Aldrich”) и перегоняли под аргоном. Метилалюмоксан (МАО, 10 мас.% раствор в толуоле) был приобретен у компании “Sigma-Aldrich”. Этилен высокой чистоты (марка 4.0, 99.99%) и аргон особой чистоты (марка 6.0, 99.9999%) были закуплены у “Voessen MIE” (Москва), их применяли без дополнительной очистки.

Синтез использованных в настоящей работе комплексов дихлорида титана(IV) 3 (см. ниже) проводили как описано в работе [34].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли с помощью вискозиметрии в декалине (содержащем 0.5 мас.% стабилизатора Irganox 1010) при 135°C с использованием вискозиметра Уббеллоде.

Среднюю молекулярную массу полимеров M_n рассчитывали с помощью уравнения Марголиса [35]:

$$M_n = 5.37 \times 10^4 \times [\eta]^{1.49}$$

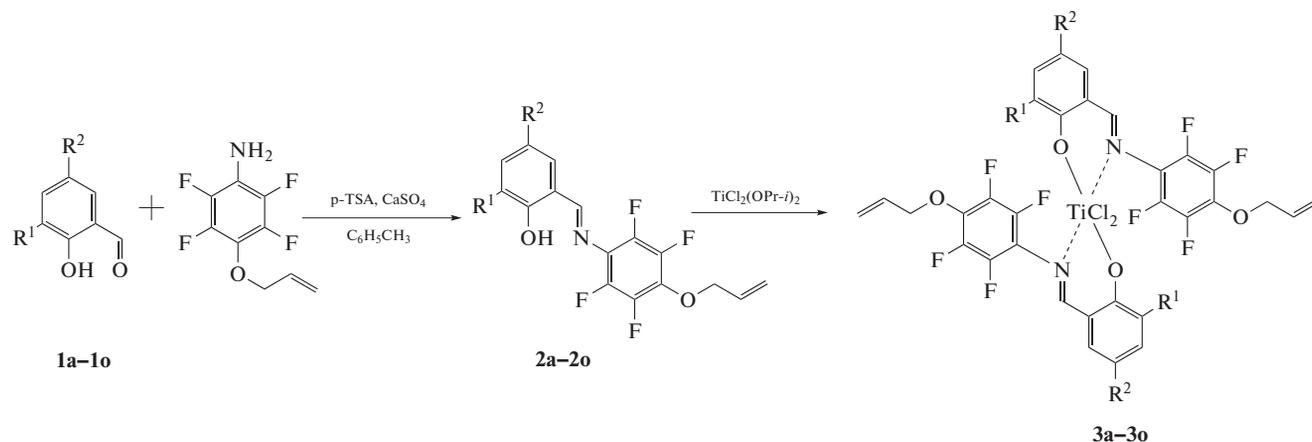
Температуру плавления T_m и степень кристалличности χ полученных полимеров определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора

“NETZSCH STA 409” при скорости нагревания 10 град/мин и массе образца $2\text{--}3$ мг в соответствии с процедурами ASTM D 3418-82 и ASTM D 3417-83 в атмосфере гелия. Для расчета степени кристалличности χ образцов использовали энтальпию плавления $\Delta H = 293$ Дж/г для 100% кристаллического ПЭ [36]. Температурный и тепловой поток калибровали в соответствии со стандартом ISO 11357-1 по температурам и энтальпиям фазовых переходов стандартных веществ из калибровочного набора от NETZSCH [$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (99.5%), RbNO_3 (99.99%), In ($99.99+\%$), Sn (99.99%), Bi (99.9995%), Zn (99.999%)]. Эксперименты по отжигу реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ проводили по протоколу [37].

Морфологию порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа “FlexSEM1000 II” (“Hitachi High-Technologies”, Япония). Образцы помещали на токопроводящий скотч и покрывали золотом на установке напыления металлов “Leica EM ACE200”.

Полимеризацию этилена проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 200 мл, снабженном рубашкой, термопарой в донной части и крышкой с установленным магнитным приводом Büchi Cyclone 075 лопастной мешалки, управляемым выносным контроллером, и штуцерами, соединяющими реактор с датчиком давления газового контроллера, вакуумно-газовой линией и бюретками (мерниками) толуола и раствора МАО.

Реактор вакуумировали до остаточного давления ниже 3.0×10^{-2} мм рт. ст. и заполняли аргоном. Вакуумирование и заполнение реактора аргоном повторяли ещё 2 раза, и вновь в реакторе создавали вакуум ниже 3.0×10^{-2} мм рт. ст. В реактор из бюреток подавали раствор МАО в толуоле (концентрация алюминия 400 мкмоль/мл) и толуол до суммарного объема 95 мл. Из газовой линии в реактор подавали этилен до установления постоянного давления в диапазоне $2\text{--}3$ ати. Реактор с включенным приводом лопастной мешалки термостатировали при требуемой температуре $30\text{--}40$ мин, и, не останавливая перемешивание, в реактор вводили раствор 1.20 мкмоль комплекса $3a\text{--}3o$ в 5 мл толуола, приготовленный в атмосфере аргона. Давление автоматически поднималось до заданного значения и поддерживалось постоянным на протяжении заданного времени. По окончании выдержки подача этилена в реактор автоматически прекращалась, этилен стравливался в вентиляционный канал. Дезактивацию каталитической системы осуществляли введением смеси 50 мл этанола с 5 мл концентрированной соляной кислоты. Полимер отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реак-



$R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$ (а); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Br}$ (б); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Cl}$ (в); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Me}$ (г);
 $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{OMe}$ (д); $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$ (е); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$ (ж); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$,
 $R^2 = \text{H}$ (з); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Br}$ (и); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Cl}$ (к); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Me}$ (л);
 $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{OMe}$ (м); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = t\text{-Bu}$ (н); $R^1 = R^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$ (о).

Схема 2

ции и отсутствия хлорид-иона в фильтрате. Влажный полимер промывали этанолом (дважды порциями по 50 мл) и высушивали при 60–70°C в вакууме ниже 1.0×10^{-1} мм рт. ст. до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов осуществляли по схеме 2. Взаимодействием 3,5-дизамещенных салициловых альдегидов 1 с 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилином с выходом 70–75% получали салицилальдарилимины 2, из которых действием эквимольных количеств раствора $\text{TiCl}_2(\text{OPr-}i)_2$ в толуоле при комнатной температуре с высоким выходом синтезировали комплексы дихлорида титана(IV) 3 [34].

Для активации комплексов 3а–3о брали метилалюмоксан в качестве сокатализатора. Комплексы 3г и 3д использовали для выявления оптимальных условий полимеризации, включая молярное соотношение Al : Ti, температуру, давление этилена и продолжительность полимеризации (табл. 1).

При изменении молярного соотношения Al : Ti с 250 до 1500 при 20°C (табл. 1, опыты 1–4) и 40°C (опыты 5–8) наибольшая активность наблюдалась при молярном соотношении 1000 ($18.02 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и $25.18 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) (опыты 3 и 7). С увеличением соотношения Al : Ti молекулярная масса полученного полиэтилена повышается с $5.00 \times 10^6 \text{ г/моль}$ до $9.40 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 20°C и с $5.40 \times 10^6 \text{ г/моль}$ до $11.00 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 40°C (рис. 1а). По-видимому, для рассматриваемых комплексов рост кон-

центрации алюминия не усиливает перенос цепи на алюминий в отличие от других комплексов [33, 38].

При изменении температуры полимеризации этилена в интервале от 10 до 60°C (табл. 1, опыты 3, 7, 9 и 10) максимальная активность наблюдалась при 40°C (табл. 1, опыт 7). Согласно кривой на рис. 1б, с повышением температуры молекулярная масса полученного полиэтилена увеличивалась до максимума при 40°C до $8.40 \times 10^6 \text{ г/моль}$ и снижалась до $6.30 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 60°C. Уменьшение молекулярной массы полиэтилена с ростом температуры полимеризации более 40°C принято интерпретировать как усиление дезактивации активных центров и как ускорение переноса цепи при повышенной температуре [28, 33, 38].

При изменении давления этилена с 0.20 до 0.50 МПа (опыты 7 и 11–13) наибольшая активность ($27.15 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) наблюдалась при давлении 0.50 МПа (рис. 1в). С повышением давления этилена молекулярная масса полученного полиэтилена увеличивалась с 5.20×10^6 при 0.20 МПа до $11.10 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 0.50 МПа.

Для изучения времени жизни каталитической системы продолжительность полимеризации варьировали от 5 до 60 мин (табл. 1, опыты 14–20; рис. 1г). На рис. 2 показаны кинетические кривые полимеризации этилена в диапазоне Al : Ti = 250–1500 (рис. 2а), в интервале температуры 10–60°C (рис. 2б) и давлений этилена 0.2–0.5 МПа (рис. 2в) в присутствии комплекса 3г. Форма кривых поглощения этилена показывает, что начальная высокая скорость полимеризации быстро уменьшается, и каталитическая система переходит в со-

Таблица 1. Полимеризация этилена с использованием каталитической системы 3г/MAO и 3д/MAO (условия: 1.2 мкмоль комплекса, MAO в качестве сокатализатора и толуол (100 мл) в качестве растворителя)

Опыт, №	Комп-лекс	T, °C	Al : Ti	P _{C₂H₄} , МПа	Время, мин	Выход, г	Актив-ность*	M _n , г/моль	T _{пл} , °C		χ ^{**} , %	
									1°	2°	1°	2°
1	3г	20	250	0.4	60	5.03	10.48	5.000	142.8	134.7	74	35
2	3г	20	500	0.4	60	7.31	15.23	5.100	142.3	134.7	72	34
3	3г	20	1000	0.4	60	8.65	18.02	7.500	142.5	134.6	78	35
4	3г	20	1500	0.4	60	5.26	10.96	9.400	142.4	139.7	67	33
5	3г	40	250	0.4	60	2.86	5.96	5.400	143.4	135.5	80	37
6	3г	40	500	0.4	60	6.52	13.58	5.500	143.0	135.0	85	35
7	3г	40	1000	0.4	60	12.09	25.18	8.400	142.0	135.1	73	33
8	3г	40	1500	0.4	60	6.20	12.91	11.00	142.6	134.7	71	34
9	3г	10	1000	0.4	60	6.96	14.50	6.00	142.0	134.9	75	33
10	3г	60	1000	0.4	60	7.37	15.35	6.300	142.2	134.7	76	36
11	3г	40	1000	0.2	60	5.36	22.34	5.200	141.4	134.6	77	35
12	3г	40	1000	0.3	60	8.32	23.11	5.900	141.6	134.5	71	31
13	3г	40	1000	0.5	60	16.29	27.15	11.10	141.9	134.6	75	37
14	3д	40	1000	0.4	5	3.92	98.10	6.500	142.1	134.9	67	33
15	3д	40	1000	0.4	10	4.40	55.01	6.600	142.7	135.4	75	37
16	3д	40	1000	0.4	15	4.47	37.22	6.750	141.6	134.6	65	31
17	3д	40	1000	0.4	20	4.96	30.99	6.900	141.5	134.6	65	33
18	3д	40	1000	0.4	30	6.99	29.13	7.200	141.5	134.7	75	35
19	3д	40	1000	0.4	45	10.22	28.40	7.500	141.9	135.2	71	36
20	3д	40	1000	0.4	60	13.36	27.83	7.600	142.1	135.0	67	32

*Активность: 10⁶ г_{ПЭ} моль⁻¹_{Ti} МПа⁻¹_{C₂H₄} ч⁻¹.

**Кристалличность полимера.

стояние, характеризующееся постоянной, но более низкой скоростью полимеризации. Такая же форма кривых скорости поглощения этилена характерна для его полимеризации в присутствии комплексов типа Б и В и соответствует представлениям о самоиммобилизации комплексов при полимеризации. Гомогенный режим полимеризации в течение короткого времени сменяется гетерогенным режимом, при этом начальная высокая скорость уменьшается и с завершением иммобилизации комплекса она становится практически постоянной [28–32]. Известно, что для гомогенных салицилалдарилиминных катализаторов характерно понижение активности на протяжении всего процесса полимеризации, в то время как иммобилизованные катализаторы рассматриваемого типа ведут себя по-другому: после уменьшения активности в начале полимеризации наблюдается период почти постоянной активности [29–31]. Дополнительное свидетельство осуществления самоиммобилизации комплексов 3г и 3д в процессе полимеризации получено при наблюдении визуальных изменений каталитической системы. На начальной стадии полимеризации

интенсивность цвета растворной части каталитической системы снижается. За 5 мин преполимеризации образуется осадок полиэтилена, окрашенный в желтоватый оттенок, растворитель над осадком становится бесцветным, содержание титана в растворителе в этот момент не превышает 1% от первоначального количества. В то же время при использовании гомогенных аналогов, в которых фенилиминогруппа не содержит полимеризуемой группы, цвет растворителя над осадком во время полимеризации сохраняется не менее 1 ч, а полученный осадок полимера бесцветен [29]. Содержание титана в растворителе супернатанта в конце полимеризации составляет не менее 95% от исходного количества. Все это подтверждает предположение о быстрой самоиммобилизации комплекса [39].

Таким образом, понижение скорости полимеризации в начальном периоде можно отнести к модификации реакционной способности активных центров, вызванной самоиммобилизацией комплексов 3г и 3д, зависящей от условий полимеризации (температура, давление этилена и т.д.).

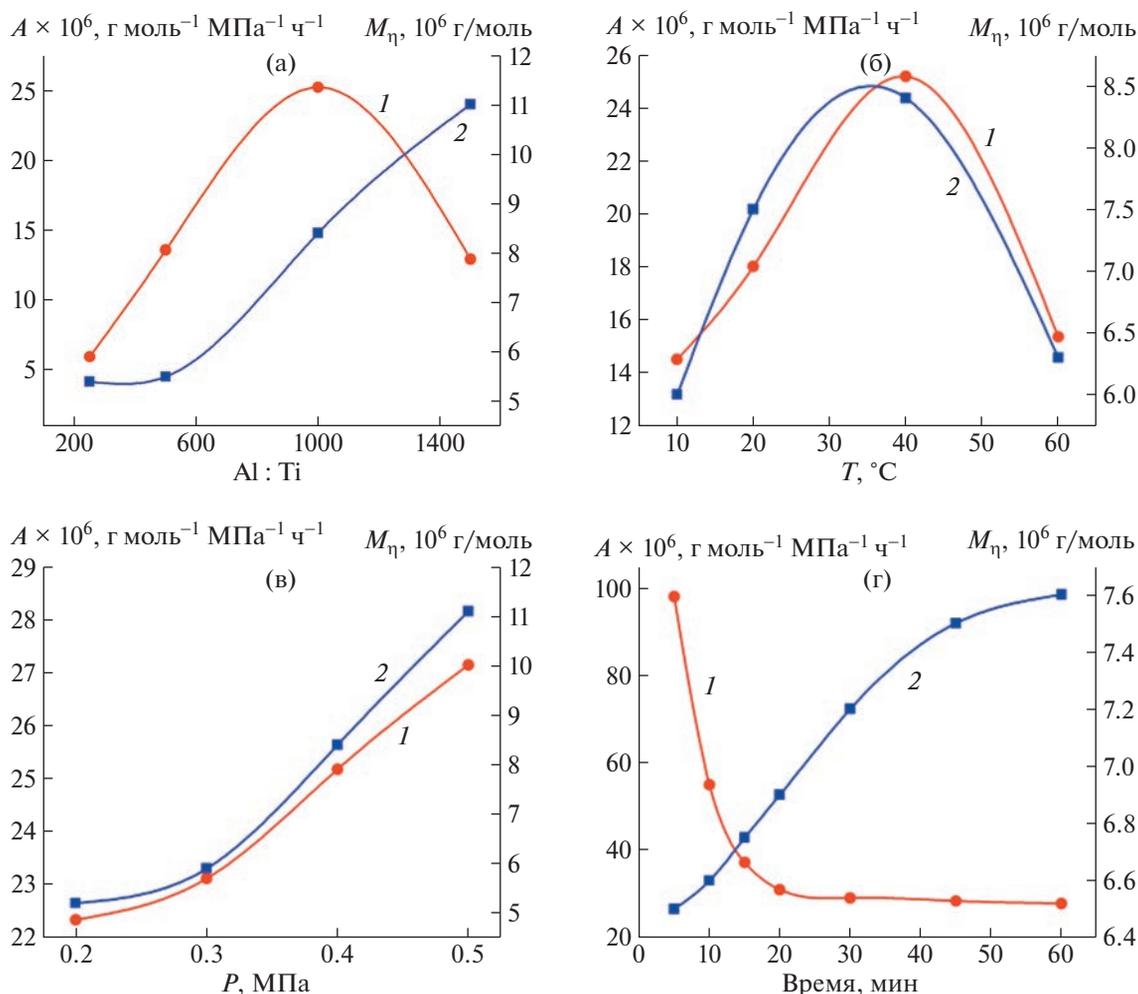


Рис. 1. Зависимости каталитической активности A (1) и молекулярной массы образующегося полимера M_n (2) от отношения Al : Ti (а), температуры полимеризации (б), давления этилена (в) для комплекса 3г и времени полимеризации (г) для комплекса 3д. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

В процессе полимеризации наблюдается быстрое линейное увеличение молекулярной массы полиэтилена с 6.50×10^6 до 7.60×10^6 г/моль в интервале 5–60 мин (табл. 1, опыты 14–20; рис. 1г). Такое поведение каталитической системы, а именно: образование полимера с молекулярной массой 6.50×10^6 г/моль через 5 мин от начала полимеризации и дальнейшее повышение молекулярной массы, свидетельствует в пользу представлений о реализации если не живой, то, по меньшей мере, псевдоживой полимеризации. По ее ходу меняется морфология частиц реакторного порошка: наблюдается линейное увеличение насыпной плотности с 0.030 до 0.111 г/см³ с ростом продолжительности полимеризации от 5 до 60 мин. Реакторные порошки получали в виде сыпучей массы, состоящей из агрегированных микрогранул, имеющих характерную фибриллярную текстуру (рис. 3).

Независимо от условий во всех случаях образующиеся ПЭ имеют сверхвысокую молекулярную массу, варьирующуюся в диапазоне от 5.00 до 11.1×10^6 г/моль. Высокие температура плавления и кристалличность полученных образцов были подтверждены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Высокая температура плавления характерна для линейного полиэтилена с низким количеством разветвлений.

Для исследования влияния структурных вариаций исследуемых комплексов 3а–3о на производительность каталитической системы полимеризации этилена и свойства полимера были использованы оптимальные условия, выявленные на примере комплексов 3г и 3д (соотношение Al : Ti = 1000, температура 40°C, давление этилена 0.4 МПа, продолжительность полимеризации 60 мин; табл. 2, опыты 1–14).

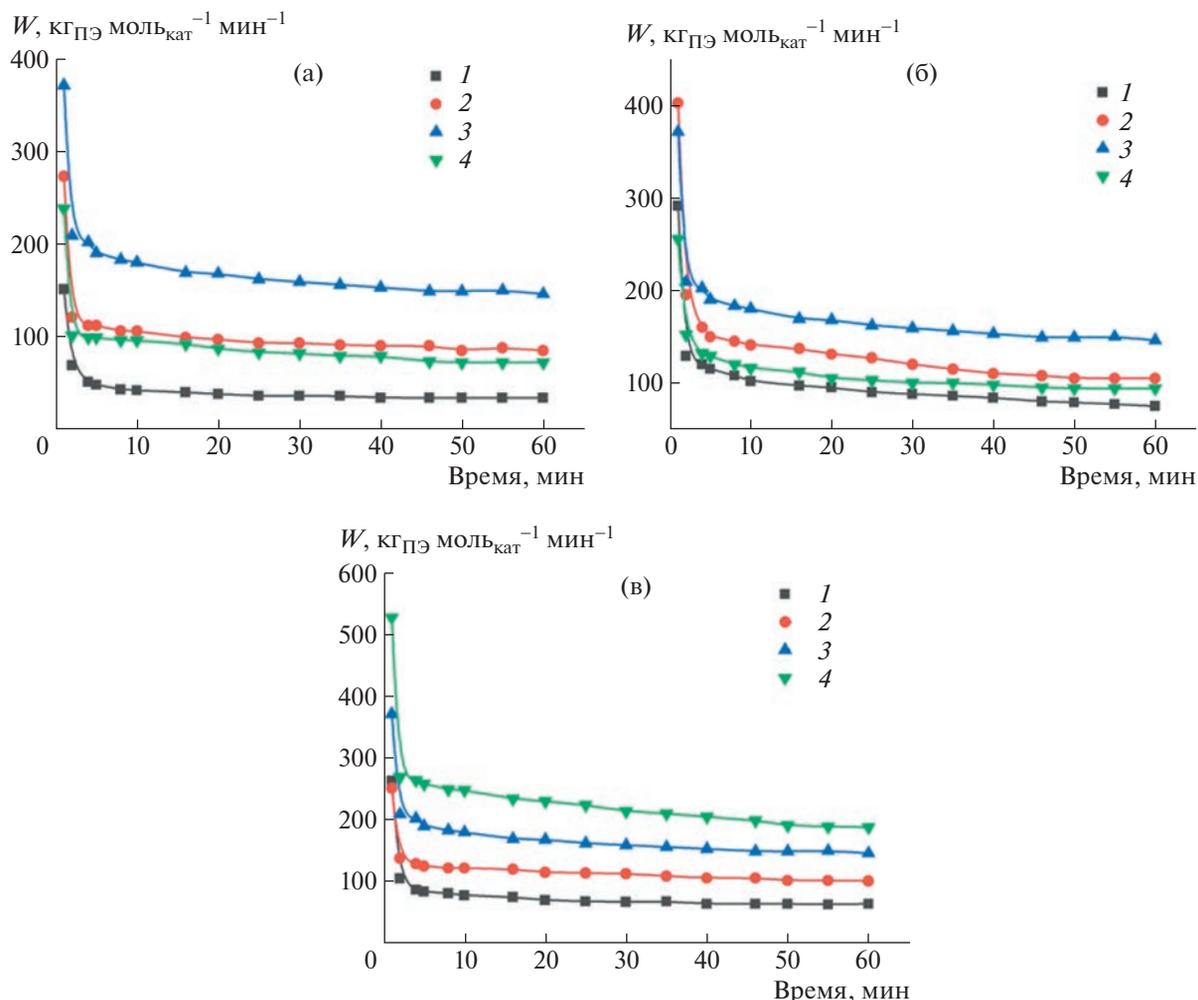


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена, катализируемой комплексом 3г при 40°C и 0.4 МПа (а), при Al : Ti = 1000 и 0.4 МПа (б) и при 40°C и Al : Ti = 1000 (в). а: Al : Ti = 250 (1), 500 (2), 1000 (3) и 1500 (4); б: T = 10 (1), 20 (2), 40 (3) и 60°C (4); в: давление этилена 0.2 (1), 0.3 (2), 0.4 (3) и 0.5 МПа (4).

Во всех случаях исследуемые комплексы при активации MAO проявляли высокую активность, продуцируя полиэтилены со сверхвысокими молекулярными массами. Наибольшую активность демонстрирует комплекс 3д ($27.8 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), а наибольшая молекулярная масса получена при использовании комплекса 3б ($16.0 \times 10^6 \text{ г/моль}$). Реакторные порошки были сыпучими, обрастания поверхности реактора не наблюдалось.

Влияние заместителей R¹ и R² приводит к тому, что активность каталитической системы изменяется от 4.42×10^6 до $27.83 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ в следующем ряду:

$$3\text{к} < 3\text{м} < 3\text{и} < 3\text{з} < 3\text{л} < 3\text{н} < 3\text{о} < 3\text{б} < 3\text{в} < 3\text{е} < 3\text{а} < 3\text{ж} < 3\text{г} < 3\text{д}.$$

M_n полимера возрастает от 4.40×10^6 до $16.0 \times 10^6 \text{ г/моль}$:

$$3\text{а} < 3\text{з} < 3\text{м} < 3\text{н} < 3\text{о} < 3\text{в} < 3\text{к} < 3\text{е} < 3\text{д} < 3\text{л} < 3\text{г} < 3\text{ж} < 3\text{и} < 3\text{б};$$

кристалличность растет от 67 до 97%:

$$3\text{д} < 3\text{ж} < 3\text{в} < 3\text{н} < 3\text{м} < 3\text{г} < 3\text{з} < 3\text{б} < 3\text{е} < 3\text{к} < 3\text{о} < 3\text{и} < 3\text{л} < 3\text{а}.$$

При этом влияние структуры комплекса сказывается на активности, молекулярной массе и кристалличности полимера по-разному. Комплексы с R¹ = *t*-Bu по сравнению с R¹ = CMe₂(Ph) проявляют большую активность при любом R² из изученного набора. Что касается влияния R², то наибольшая ММ наблюдается при R² = Br (комплексы 3б и 3и), а максимальная и кристалличность — при R² = H (комплекс 3а).

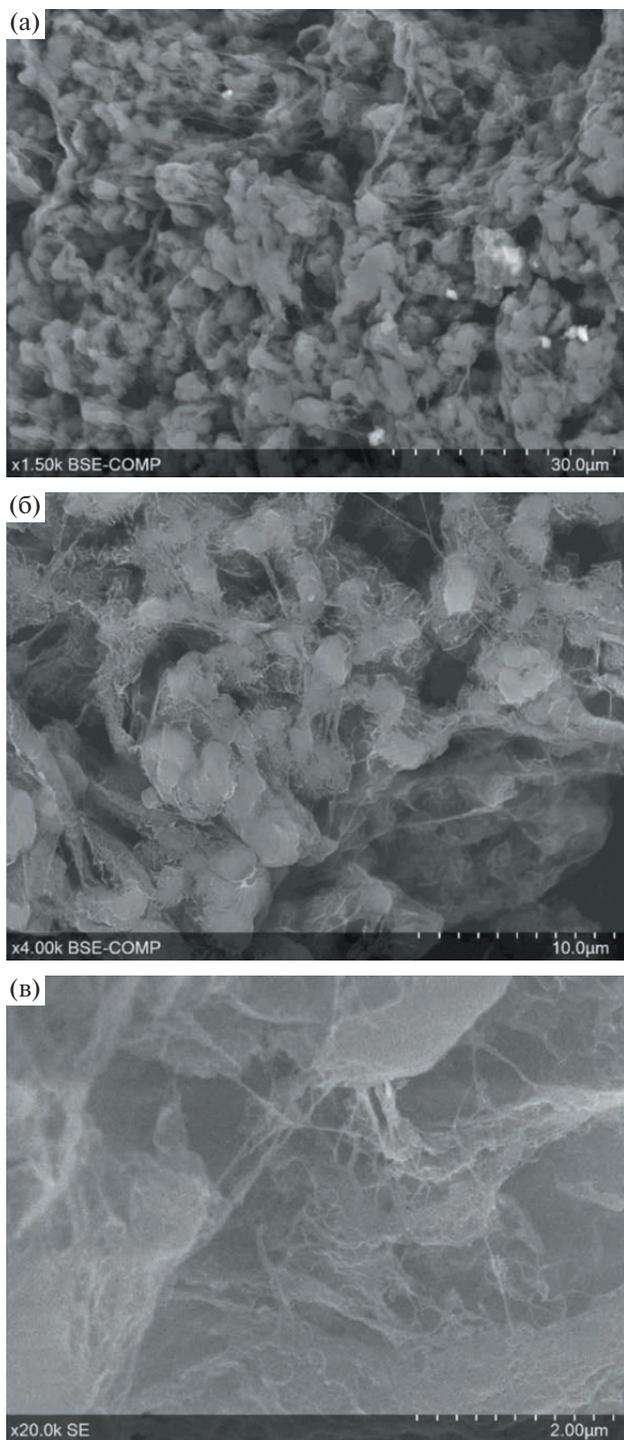


Рис. 3. Микрофотографии реакторного порошка сверхмолекулярного ПЭ, полученного на 3д (табл. 1, опыт 20), увеличение 1500 (а), 4000 (б), 20000 (в).

Как следует из табл. 2, порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированные с использованием катализатора на основе комплексов 3, имеют первичную температуру плавления в диапазоне 140.0–143.4°C и высокое значение кри-

сталличности (67 ~ 97%). После плавления и рекристаллизации все образцы имеют более низкую температуру плавления (131.4–136.4°C). Степень кристалличности этих образцов составила 31–48%, что значительно меньше по сравнению с насцентными порошками. Такое поведение характерно для реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ [33].

Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированные в настоящей работе, легко превращаются в гибкие, прочные и прозрачные пленки прессованием под давлением 100–150 МПа при комнатной температуре. Как уже было отмечено, одним из наиболее примечательных свойств порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкой плотностью межмолекулярных зацеплений является их способность течь под нагрузкой ниже температуры плавления [17, 18]. Наблюдаемая легкость превращения полученных порошков в сплошную гомогенную пленку подтверждает образование незацепленного сверхвысокомолекулярного ПЭ в процессе синтеза на комплексах 3.

Дополнительно к этому для подтверждения незацепленного состояния макромолекул сверхвысокомолекулярного ПЭ использовали ДСК-термограммы реакторных порошков, отожженных при температуре чуть ниже температуры плавления насцентного полимера, с варьируемой продолжительностью отжига по методу [37, 40]. При плавлении отожженных образцов на ДСК-диаграмме появляются два эндотермических пика плавления, отвечающие плавлению кристаллов расплава, сформированного при отжиге (≈ 135 – 136°C , низкотемпературный пик), и плавлению насцентной фазы, нерасплавленной на стадии отжига (≈ 141 – 142°C , высокотемпературный пик). При увеличении времени отжига площадь высокотемпературного пика уменьшается, а низкотемпературного растет. Известно, что чем больше межмолекулярных зацеплений в аморфной фазе насцентных порошков, тем медленнее протекает плавление в процессе отжига [40]. Следовательно, для сверхвысокомолекулярного ПЭ с большим числом межмолекулярных зацеплений продолжительность отжига, при которой достигается максимум площади низкотемпературного пика, может составлять несколько суток, в то время как для порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ с низким числом зацеплений продолжительность отжига составляет несколько часов.

Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ, получаемые на изученной в настоящей работе каталитической системе, показывают быстрое увеличение нормализованной площади низкотемпературного пика (отношение энтальпии плавления низкотемпературного пика к суммарной энтальпии плавления) при увеличении

Таблица 2. Полимеризация этилена с использованием каталитической системы 3а–3о/MAO (условия: 1.2 мкмоль комплекса, MAO в качестве сокатализатора и толуол (100 мл) в качестве растворителя, Al : Ti = 1000, 40°C, 60 мин, 0.4 МПа этилена)

Опыт, №	Комп-лекс	Выход, г	Актив-ность*	M _n , г/моль	T _{пл} , °C		χ**, %		Насыпная плотность, г/см ³
					1°	2°	1°	2°	
1	3а	7.41	15.43	4.40	143.4	131.4	97	47	0.094
2	3б	3.40	7.09	16.0	140.9	134.5	75	36	0.085
3	3в	4.44	9.25	7.00	141.0	134.0	72	34	0.093
4	3г	12.09	25.18	8.40	142.0	135.1	73	33	0.117
5	3д	13.36	27.83	7.60	142.1	135.0	67	32	0.111
6	3е	5.72	11.92	7.50	142.8	135.0	75	34	0.096
7	3ж	10.13	21.10	8.50	141.0	134.6	71	33	0.106
8	3з	2.70	5.62	4.50	140.2	135.4	73	47	0.105
9	3и	2.68	5.58	10.0	140.0	135.2	82	48	0.098
10	3к	2.60	5.42	7.10	141.1	135.4	77	39	0.098
11	3л	2.78	5.79	7.80	141.9	136.1	90	39	0.107
12	3м	2.60	5.42	4.60	140.0	136.4	72	48	0.104
13	3н	2.78	5.79	5.20	141.5	134.7	72	35	0.095
14	3о	3.09	6.43	5.90	142.1	134.1	81	39	0.068

*Активность: 10⁶ г_{ПЭ} моль⁻¹_{Ti} МПа_{C₂H₄}⁻¹ ч⁻¹.

**Кристалличность полимера.

продолжительности отжига (рис. 4), достигающей максимума при отжиге в течение 6 ч, что характерно для сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкой степенью зацепления макромолекул в аморфной области [37].

Все это подтверждает предположение о том, что в настоящей работе получены реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ с незацепленными макромолекулами, которые могут быть переработаны в изделия по технологии холодного формования.

В заключение можно сформулировать некоторые предположения, позволяющие лучше понять особенности механизма полимеризации с использованием рассмотренных катализаторов на основе комплексов 3. Сходство катализаторов типов А, Б, В и 3а–3о заключается в том, что они способны производить незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ в условиях “живой” или псевдоживой полимеризации. По-видимому, в активных центрах этих катализаторов эффективно подавлен β-Н-перенос. Когда оба атома фтора в орто-положении фенилиминогруппы для катализатора А или алкенилоксигруппа для катализаторов Б, или диаллиламиногруппа для катализатора В заменяются атомом водорода, эта способность к “живой” полимеризации утрачивается.

Причина способности катализаторов А к “живой” полимеризации заключается в том, что при-

тягивающее электростатическое взаимодействие между атомом фтора в лиганде и β-атомом водорода растущей полимерной цепи может стабилизировать β-агостическое состояние активного центра, что приводит к предотвращению β-Н-переноса и торможению процесса переноса цепи от

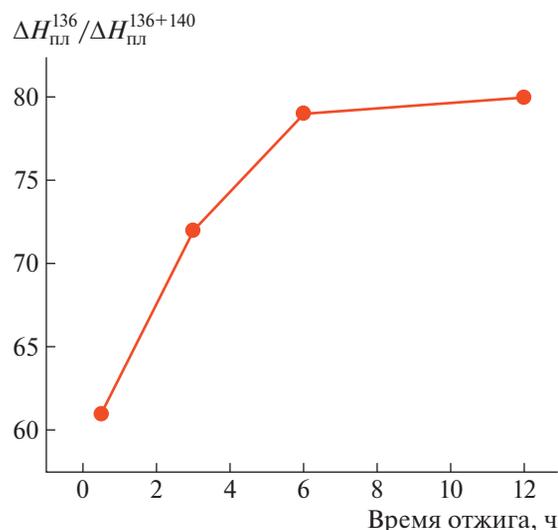


Рис. 4. Зависимость нормализованной энтальпии плавления низкотемпературного пика от продолжительности отжига при 139°C реакторного порошка, полученного на 3д (табл. 1, опыт 20).

активного центра [41–43]. Незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ образуется только в условиях низкой концентрации катализатора и низкой температуре полимеризации, когда скорость кристаллизации макромолекулы превышает скорость роста цепи — чем ниже температура, тем ниже скорость полимеризации и тем сильнее стимулируется начало кристаллизации [22, 23].

В отличие от гомогенных катализаторов А катализаторы Б и В в процессе полимеризации ковалентно закрепляются на растущей макромолекуле полиэтилена, и в результате этого гомогенная каталитическая система самопроизвольно переходит в гетерогенное состояние [28–33]. В настоящей работе показано, что гибридные комплексы За–Зо в процессе полимеризации, как и комплексы Б и В, формируют гетерогенный катализатор, продуцирующий сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью зацепления макромолекул в форме мелкого порошка. По-видимому, эффективная иммобилизация на носителе способна подавлять β-Н-перенос на атом титана и перенос цепи на алкилалюминий, поскольку известны случаи, когда гомогенный катализатор после иммобилизации на носителе приобретает способность производить сверхвысокомолекулярный ПЭ [44–46]. Очевидно, что поверхность носителя служит нуклеирующим агентом (затравкой) для кристаллизации сверхвысокомолекулярного ПЭ, и можно представить, что ван-дер-ваальсовы силы удерживают растущую макромолекулу на поверхности носителя, затрудняя β-Н-перенос на атом титана и перенос цепи на алкилалюминий, аналогично тому, как взаимодействие между атомом фтора в катализаторе А и атомом водорода в β-положении полимерной цепи подавляет указанные процессы обрыва цепи что индуцирует “живую” полимеризацию [33].

По нашему мнению, после самоиммобилизации комплексов Б, В и За–Зо на макромолекуле полиэтилена и кристаллизации молекулы-носителя активный центр катализатора находится в непосредственной близости от поверхности кристалла-носителя, идеально подходящей для нуклеации, поскольку в этом случае кристаллическая структура кристалла-носителя и кристаллизующейся растущей молекулы полимера одинаковы. Новая молекула ПЭ, растущая из иммобилизованного активного центра, имеет низкий нуклеационный барьер, и способна быстро кристаллизоваться на поверхности ПЭ кристалла-носителя даже при повышенной температуре. Чем сильнее снижен нуклеационный барьер, тем выше температура начала кристаллизации и тем сильнее может быть повышена температура полимеризации. В результате образуется незацепленный композитный сверхвысокомолекулярный ПЭ. Таким образом, представляется, что для получения незацепленного сверхвысокомолекулярного ПЭ с ис-

пользованием салицилальдарилминных комплексов дихлорида титана (IV) низкая температура полимеризации больше не является жизненно важной. В структуре комплекса 3 совмещены структуры комплексов А и Б, поэтому неудивительно, что комплексы с такой гибридной структурой демонстрируют синергический эффект — способность продуцировать сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью переплетения макромолекул с большей молекулярной массой и большей производительностью при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложены новые высокоэффективные катализаторы полимеризации этилена на основе салицилальдарилминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу, продуцирующие сверхвысокомолекулярный ПЭ с низким количеством межмолекулярных зацеплений (незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ). Изучены кинетические особенности полимеризации этилена в присутствии комплексов, влияние заместителей лиганда и условий полимеризации на активность каталитической системы и термические свойства полученных реакторных порошков полиэтилена. При активации метилалюмоксаном комплексы показывают высокую активность (до 27.8×10^6 г_{ПЭ} моль⁻¹_{Ti} МПа⁻¹_{C₂H₄} ч⁻¹). ММ полиэтилена растет с увеличением отношения Al : Ti, давления этилена и продолжительности полимеризации. Во всех случаях реакторные порошки характеризуются сверхвысокими молекулярными массами и высокими температурами плавления, высокой кристалличностью и низкой степенью межмолекулярных зацеплений. В связи с этим катализаторы на основе изученных комплексов обладают потенциалом промышленного применения.

Авторы благодарят Химический исследовательский центр коллективного пользования Сибирского отделения Российской академии наук за проведение спектральных и аналитических измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Новосибирского института органической химии Сибирского отделения Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 1398.

2. Kurtz S.M. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. London: Elsevier, 2004.
3. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz. New York: Wiley Interscience, 1985. V. 6. P. 490.
4. Sun Y., Wang Q., Li X., Chen X., Ma Y., Zhang Q., Jin X., Jiang Y., Sun L., Luo Q. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 98. P. 474.
5. Brach del Prever E.M., Bistolfi A., Bracco P., Costa L. // J. Orthopaed. Traumatol. 2009. V. 10. P. 1.
6. Shen S., Henry A., Tong J., Zheng R., Chen G. // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 251.
7. Peacock A.J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications. New York: Marcel Dekker, 2000.
8. Santoro M., Gorelli F.A., Bini R., Haines J., van der Lee A. // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1557.
9. Smith P., Lemstra P.J., Pijpers J.P.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. P. 2229.
10. Rastogi S., Spoelstra A.B., Goossens J.G.P., Lemstra P.J. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7880.
11. Smith P., Lemstra P.J., Kirschbaum R., Pijpers J.P.L. Pat. 4436689 USA. 1984.
12. Shiraki T., Yoshimura Y., Nakashima K. Pat. 0190878 EP. 1986.
13. Soares J.B.P., Kim J.D., Rempel G.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 1144.
14. Smith P., Lemstra P.J., Booij H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 877.
15. Chanzy H.D., Rotzinger B., Smith P. Pat. 4769433 USA. 1988.
16. Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 12. P. 950.
17. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1814.
18. Smith P., Lemstra P.J. // Colloid Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 891.
19. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 523.
20. Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., van der Eem J. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 5558.
21. Yao Y., Jiang S., Rastogi S. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 1371.
22. Forte G., Ronca S. // Int. J. Polym. Sci. 2017. ID 7431419.
23. Romano D., Tops N., Bos J., Rastogi S. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 2033.
24. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 9722.
25. Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Kurmaev D.A., Vasil'ev V.G., Kolosov N.A., Zubkevich S.V., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Nikiforova G.G., Zhizhko P.A., Serenko O.A., Bulychev B.M. // Chin. J. Polym. Sci. (Engl. Ed.). 2019. V. 37. P. 471.
26. Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2363.
27. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 505.
28. Ivancheva N.I., Malinskaya M.Yu., Oleinik I.I., Khaikin S.Ya., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A. // Dokl. Phys. Chem. 2007. V. 417. P. 301.
29. Ivanchev S.S., Vasil'eva M.Yu., Ivancheva N.I., Badaev V.K., Oleinik I.I., Sviridova E.V., Tolstikov G.A. // Polymer Science B. 2009. V. 51. № 7–8. P. 276.
30. Ivancheva N.I., Badaev V.K., Sviridova E.V., Nikolaev D.A., Oleinik I.V., Ivanchev S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. P. 118.
31. Ivancheva N.I., Sanieva D.V., Fedorov S.P., Oleinik I.V., Oleinik I.I., Tolstikov G.A., Ivanchev S.S. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 836.
32. Ivancheva N.I., Khaikin S.Ya., Sviridova E.V., Fedorov S.P., Sanieva D.V., Molev O.V., Oleinik I.V., Ivanchev S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. P. 1404.
33. Oleynik I.V., Shundrina I.K., Oleyinik I.I. // Polym. Adv. Technol. 2020. V. 31. P. 1921.
34. Oleynik I.V., Oleynik I.I. // Ru. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 1457.
35. Padmanabhan S., Sarma K.R., Rupak K., Sharma S. // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 168. P. 132.
36. Wunderlich B., Cormier C.M. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. P. 87.
37. Romano D., Tops N., Andablo-Reyes E., Ronca S., Rastogi S. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 4750.
38. Britovsek G.J.P., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Strömberg S., White A.J.P., Williams D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8728.
39. Alt H.G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 1703.
40. Rastogi S., Lippits D.R., Peters G.W.M., Graf R., Yao Y., Spiess H.W. // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 635.
41. Mitani M., Mohri J., Yoshida Y., Saito J., Ishii S., Tsuru K., Matsui S., Furuyama R., Nakano T., Tanaka H., Kojoh S., Matsugi T., Kashiwa N., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 3327.
42. Furuyama R., Saito J., Ishii S., Makio H., Mitani M., Tanaka H., Fujita T. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 4398.
43. Mitani M., Furuyama R., Mohri J., Saito J., Ishii S., Terao H., Nakano T., Tanaka H., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 4293.
44. Ronca S., Forte G., Tjaden H., Yao Y.F., Rastogi S. // Polymer. 2012. V. 53. P. 2897.
45. Stürzel M., Kempe F., Thomann Y., Mark S., Enders M., Mülhaupt R. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 6878.
46. Chen P., Yang H., Chen T., Li W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 11024.

УДК 541(14+64):547.86

НЕЙТРАЛЬНЫЙ КРАСНЫЙ И САФРАНИН Т В ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ДРУГИХ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 2023 г. О. С. Лизякина^{а,*}, Л. Б. Ваганова^а, Д. Ф. Гришин^а

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

*e-mail: oksana.94.02@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

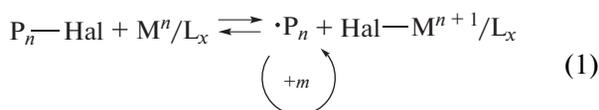
Принята к публикации 25.07.2023 г.

Исследованы особенности полимеризации метилметакрилата и ряда других (мет)акриловых мономеров в присутствии каталитических систем на основе феназиновых красителей (нейтрального красного и сафранина Т) при облучении светом видимого диапазона. Установлено влияние аминов различного строения, а также кислорода воздуха на кинетические закономерности полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Показано, что полимеризация может протекать в контролируемом режиме до высоких значений конверсии при комнатной температуре и низкой концентрации фотокатализатора, в том числе без предварительной дегазации реакционной среды.

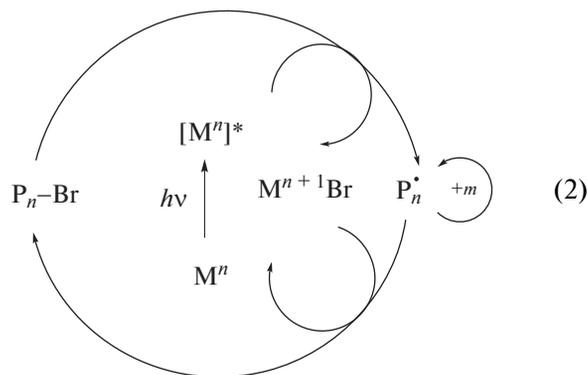
DOI: 10.31857/S2308113923700535, EDN: QODPEW

ВВЕДЕНИЕ

Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома является одним из наиболее актуальных направлений химии полимеров последних десятилетий [1, 2]. В основе классического варианта этой методологии лежит обратимый перенос атома галогена между растущим радикалом ($\sim P_n^\bullet$) и комплексом переходного металла (M^n/L) (1):



В результате многократной активации/деактивации полимерной цепи удается добиться высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью полимеров. Способность атома металла легко и обратимо менять степень окисления под воздействием света позволила осуществить аналогичный процесс и при фотооблучении [3]:

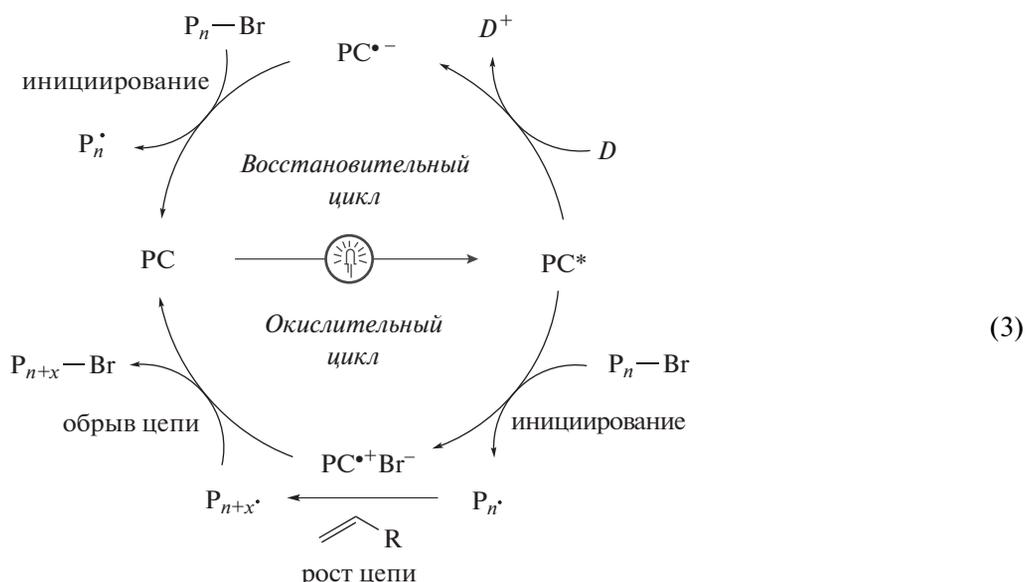


(M – комплекс Ir или Ru).

Вместе с тем существенными недостатками процессов с переносом атома являются необходимость выделения металлокомплексного катализатора для последующей регенерации, а также обязательная очистка конечного продукта от сопутствующих компонентов каталитической системы. В последние годы одна из ключевых тенденций развития фотокатализа в синтетической органической химии связана с заменой металло-содержащих катализаторов на органические [4, 5]. Ряд фотокатализаторов оказался успешно применим и в процессах полимеризации с переносом атома для получения гомо- и сополимеров с узким ММР [6, 7]. Это направление получило на-

звание безметаллической полимеризации с переносом атома.

Активация/деактивация макрорадикалов протекает по механизмам с окислительным и восстановительным циклом тушения:

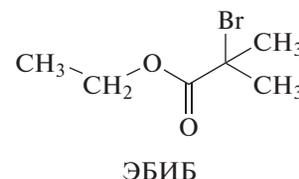
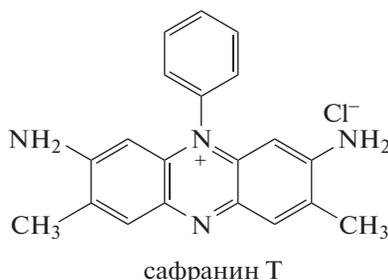


В роли катализаторов безметаллической полимеризации с переносом атома с окислительным циклом тушения возбужденного состояния фотокатализатора (PC*) выступают конденсированные ароматические соединения, а также гетероциклические производные фенотиазинового, феноксазинового и феназинового ряда [8, 9]. Восстановительный тип тушения характерен для некоторых фотоинициаторов типа II и ксантеновых красителей [10, 11]. Возможность получения способных к модификации полимеров заданной ММ и низкими коэффициентами дисперсности *D* сохраняется. При этом синтез полимеров происходит без участия комплексов переходных металлов при комнатной температуре.

Одним из условий эффективного протекания подобных процессов является наличие у фотокатализатора высоких коэффициентов мольной экстинкции в области ближнего УФ-диапазона и

видимой области спектра. В этой связи в плане практического применения несомненный интерес представляют промышленные красители и индикаторы не только ксантенового, но и других типов. Примеры использования их в роли фотокатализаторов в органическом синтезе весьма многочисленны [12, 13]. Вместе с тем красители хорошо зарекомендовали себя в составе фотоиницирующих систем для получения шитых и линейных полимеров [14–17].

Цель настоящей работы – изучение возможностей использования 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназина гидрохлорида (нейтральный красный) и 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназина хлоргидрата (сафранин Т) как фотокатализаторов, в том числе в присутствии кислорода воздуха. В качестве инициатора использовали этил-2-бромизобутират (ЭБИБ):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нейтральный красный и сафранин Т квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Мономеры метилметакрилат, *n*-бутилметакрилат (БМА), глицидилметакрилат (ГМА), метилакрилат (МА), акрилонитрил, ЭБИБ, изопропиламин (ИПА), трибутиламин (ТБА) и диметилсульфоксид очищали общепринятыми способами [18]. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным.

В качестве источника общего белого света применяли LED-ленту: количество светодиодов 60 шт/м; размер светодиода 5360; длина ленты 2 м. Ленту размещали внутри стеклянного реактора объемом 400 мл. Спектр испускания LED-ленты аналогичен солнечному свету.

Спектры поглощения нейтрального красного и сафранина Т в различных условиях определяли с помощью UV/VIS-спектрофотометра “UVmini-1240”. Начальная концентрация катализатора составляла 0.1 мг/мл. Броморганический инициатор и амины добавляли в пропорциях, аналогичных составу каталитической системы.

Растворы для полимеризации готовили следующим образом. Навески катализатора и инициатора, а также амина растворяли в предварительно перегнанном мономере и растворителе, затем раствор помещали в стеклянные ампулы. Для освобождения от кислорода ампулу трижды дегазировали, перемораживая в жидком азоте и откачивая воздух. После дегазации ампулу перепайвали. Для исследования процесса в присутствии кислорода воздуха (без дегазации) доступ воздуха к готовому раствору перекрывали резиновой септой.

Ампулу с раствором помещали в фотореактор на установленный временной период. Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом.

Для выделения и очистки полимеров от непрореагировавшего мономера, инициатора, амина и катализатора образцы многократно пересаждали из раствора в хлористом метиле в смесь петролейного эфира с изопропиловым спиртом. Полиакрилонитрил пересаждали из раствора ДМСО в воду. После осаждения полимера раствор декантировали, а образцы высушивали при пониженном давлении до постоянной массы.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ [19] на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок 10^2 – 10^3 – 10^5 Å (“Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301”. Элюентом служил ТГФ ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

Анализ образцов ПАН осуществляли на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок 10^3 – 10^5 Å (“Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2300”. Элюентом служил 0.01 моль/л раствор LiBr в ДМФА ($70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

Полимеризацию ММА и других (мет)акриловых мономеров с участием феназиновых красителей проводили в среде ДМСО. Необходимость применения полярной среды обусловлена низкой растворимостью феназиновых красителей в мономерах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности полимеризации метилметакрилата с участием исследуемых катализаторов

Результаты исследований процессов фотополимеризации ММА представлены в табл. 1. Установлено, что автополимеризация ММА в аэробных условиях при облучении общим белым светом (400–700 нм) способствует получению следовых количеств ПММА с высокой молекулярной массой и широким ММР. В отсутствие дегазации автополимеризация ММА не приводит к образованию полимера за 2.5 ч облучения. Введение ЭБИБ практически не влияет на выход полимера по сравнению с процессами автополимеризации ММА, описанными выше. При этом численные значения ММ составляют несколько сотен, а дисперсность образцов ПММА остается высокой (на уровне ~3). В присутствии кислорода воздуха конверсия мономера за 2.5 ч близка к нулю, в условиях дегазации за то же время конверсия не превышает 4%. Совместное использование ЭБИБ с нейтральным красным или сафранином Т для иницирования полимеризации приводит к значительному увеличению выхода ПММА как в условиях дегазации реакционной смеси, так и в присутствии кислорода воздуха. Причем для обоих красителей в аэробных условиях конверсия мономера выше, чем в анаэробных.

Особенности полимеризации ММА с участием каталитической системы феназиновый краситель–ЭБИБ зависят не только от строения красителя, но и от присутствия кислорода в реакционной системе. Кроме того, существенное влияние на процесс синтеза ПММА оказывает введение аминов. На рис. 1 представлены зависимости конверсии мономера от времени синтеза и M_n от конверсии для ПММА, синтезированного с участием систем нейтральный красный–ЭБИБ и нейтральный красный–ЭБИБ–амин при облучении белым светом. Видно, что в случае композиции нейтральный красный–ЭБИБ независимо от наличия кислорода в реакционной среде выход

Таблица 1. Фотополимеризации ММА с участием систем феназиновый краситель–ЭБИБ–амин (облучение общим белым светом $\lambda_{max} \sim 400\text{--}700$ нм; соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1 об/об)

Катализатор	R–Br	Амин	Дегазация	ММА/R–Br/ катализатор/амин	<i>t</i> , ч	<i>P</i> , %	$M_n \times 10^{-3}$	<i>D</i>
Нейтральный красный	–	–	+	100/0/0/0	2.5	3	202	7.2*
			–	100/0/0/0	2.5	0	–	–
	–	ЭБИБ	–	100/1/0/0	2.5	4	1103	3.3
			–	100/1/0/0	2.5	0	–	–
	ЭБИБ	–	+	100/1/0.01/0	2.0	30	176	2.60
			–	100/1/0.01/0	2.5	71	208	2.20
	ТБА	–	+	100/1/0.01/0.5	2.5	49	18	2.0
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	58	37	1.56
	ИПА	–	+	100/1/0.01/0.5	2.5	24	83	2.20
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	7	85	2.0
Сафранин Т	ЭБИБ	–	+	100/1/0.01/0	2.5	37	114	2.50
			–	100/1/0.01/0	2.0	39	218	1.67
	ТБА	–	+	100/1/0.01/0.5	2.5	8	10	2.0*
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	54	32	2.0*
	ИПА	–	+	100/1/0.01/0.5	2.0	26	45	1.78
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	4	8.5	2.80

*Две моды.

ПММА превышает 90% за 4 ч (рис. 1а, кривые 1 и 2). При введении в полимеризационную систему первичного амина ИПА полимеризация также протекает до высоких значений конверсии, однако время их достижения увеличивается (кривые 3 и 4). Общая скорость процесса при использовании нейтрального красного–ЭБИБ–ИПА при наличии кислорода оказывается ниже, чем при предварительной дегазации реакционной среды. Третичный амин (ТБА) на начальном этапе способствует увеличению общей скорости полимеризации ММА, инициируемой нейтральным красным–ЭБИБ (кривые 1 и 5). Вне зависимости от наличия кислорода время достижения высокой конверсии увеличивается. Скорость полимеризации при использовании системы нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА при дегазации оказывается ниже, чем без нее. Однако в обоих случаях конверсия ММА достигает 80% и выше.

Наличие амина в составе композиции оказывает существенное влияние и на молекулярно-массовые характеристики ПММА (табл. 1, рис. 1б). Так, график зависимости среднечисленной молекулярной массы M_n от конверсии при полимеризации ММА на системе нейтральный красный–ЭБИБ в условиях дегазации реакционной смеси характеризуется двумя участками с разным темпом возрастания M_n (зависимость 1). На начальном этапе (до ~20% конверсии) M_n образцов ПММА растет быстрее, чем в ходе дальнейшей полимеризации. Полученные образцы обладают унимо-

дальным, но достаточно широким ММР ($D \sim 2.5\text{--}2.7$). При этом численные значения молекулярной массы ПММА, полученного в условиях дегазации, оказываются ниже, чем без нее. M_n образцов ПММА, синтезированных при иницировании системой нейтральный красный–ЭБИБ в присутствии кислорода воздуха, несколько понижается по ходу полимеризации (зависимость 2). Такое изменение связано с уширением кривых ММР с течением времени за счет увеличения доли низкомолекулярных фракций, параметр D при этом возрастает с 1.8 до 2.3.

Введение как первичного, так и третичного амина в композицию нейтральный красный–ЭБИБ способствует понижению значения ММ по сравнению с процессами, проходящими без их участия (зависимости 3–6). Вместе с тем наблюдается линейная зависимость M_n от конверсии ММА, что типично для процессов, протекающих в режиме “живых” цепей [1, 2]. Численные значения ММ полимеров, полученных с участием системы нейтральный красный–ЭБИБ–амин в условиях предварительной дегазации, оказываются ниже, чем без нее вне зависимости от природы амина. При этом и в присутствии кислорода, и без него при использовании ИПА значения D остаются на уровне ~2.0. При введении ТБА видно сужение кривых ММР по ходу процесса, а значения D полимеров понижаются в интервалах 2.2–1.6 (дегазация) и 2.8–1.5 (без дегазации).

При полимеризации ММА с участием сафранина Т–ЭБИБ наблюдаются аналогичные закономерности. В частности, вне зависимости от наличия кислорода процесс протекает до конверсии ~90–95% за достаточно короткий промежуток времени (рис. 2а, кривые 1 и 2). При дегазации реакционной среды добавление аминов способствует увеличению времени синтеза для достижения высоких степеней превращения (кривые 1, 3, 5). Общая скорость полимеризации, инициируемой системами сафранин Т–ЭБИБ и сафранин Т–ЭБИБ–ТБА, в присутствии кислорода воздуха выше, чем в его отсутствие (кривые 1 и 2, 5, 6). При использовании сафранин Т–ЭБИБ–ИПА наличие кислорода на начальном этапе понижает общую скорость процесса (кривые 3 и 4).

Вид зависимостей M_n от конверсии мономера для полимеров, образующихся с участием сафранина Т–ЭБИБ в условиях дегазации и без нее, аналогичен полученным выше (см. рис. 1б). Так, при проведении полимеризации в отсутствие кислорода M_n образцов ПММА линейно возрастает (рис. 2б, зависимость 1). Значения M_n образцов ПММА, синтезированных при иницировании сафранин Т–ЭБИБ в условиях дегазации, оказываются ниже, чем без нее (зависимости 1 и 2). Образцы характеризуются достаточно широким, хотя и унимодальным ММР ($D \sim 2.5$). Молекулярная масса полимеров в аэробных условиях уменьшается в ходе процесса, причем прослеживается уширение кривых ММР за счет увеличения вклада низкомолекулярных фракций. Параметр D закономерно возрастает от 1.7 до 2.1. Следует отметить, что численные значения ММ полимеров, полученных с использованием систем нейтральный красный–ЭБИБ и сафранин Т–ЭБИБ в присутствии кислорода воздуха, практически совпадают. При введении ИПА можно видеть уменьшение ММ образцов ПММА по сравнению с полимерами, полученными без него (зависимости 1 и 3). В анаэробных условиях зависимость M_n от конверсии мономера имеет два участка с разным темпом увеличения ММ. В ходе процесса значения D образцов ПММА понижаются от 2.3 до 1.8. В присутствии кислорода сочетание сафранин Т–ЭБИБ–ИПА способствует линейному росту M_n с увеличением степени превращения мономера (зависимость 4). Кривые ММР при этом унимодальны, которые с течением времени смещаются в область больших ММ, а дисперсность понижается от 2.8 до 1.8. При использовании композиции сафранин Т–ЭБИБ– Vu_3N , предварительной дегазации и без нее, следует рост ММ образующегося ПММА, однако вне зависимости от наличия кислорода, они имеют полимодальное ММР (рис. 3). В ходе полимеризации моды смещаются в область больших ММ, но их полного разделения не происходит.

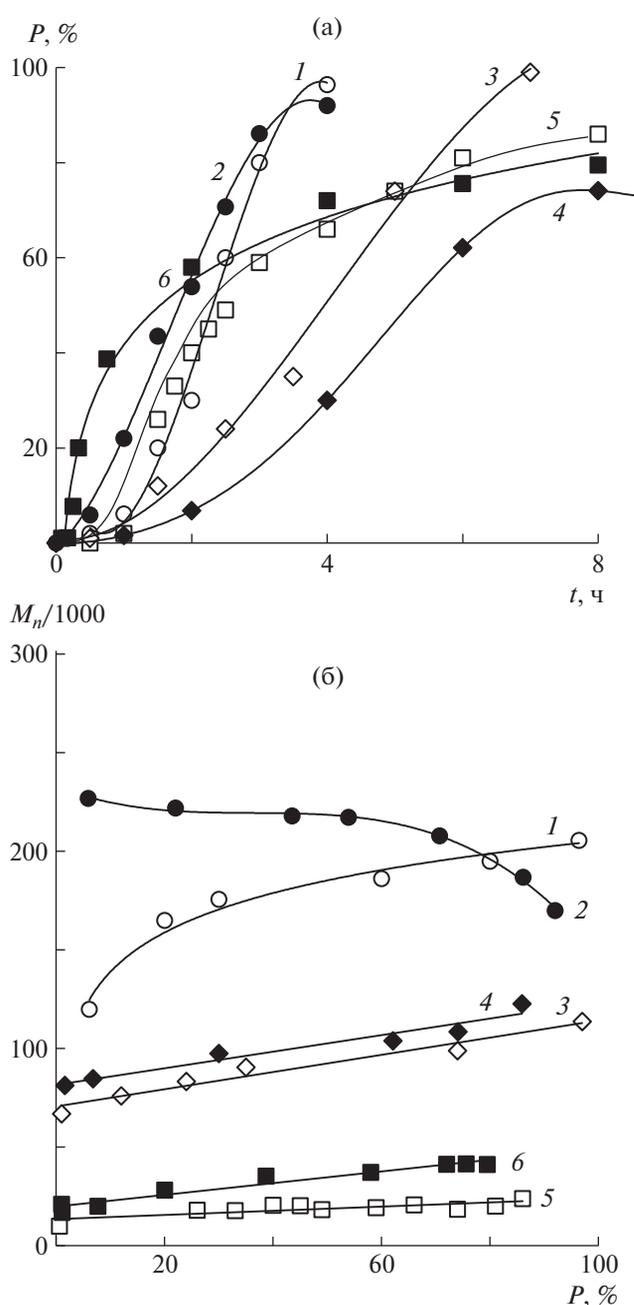


Рис. 1. Зависимости конверсии мономера P от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б). Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : нейтральный красный : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1, 2), 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3–6); в отсутствие амина (1, 2), ИПА (3, 4), ТБА (5, 6); дегазация: 1, 3, 5 – есть, 2, 4, 6 – нет. Здесь и на рис. 2–5 условия синтеза – облучение белым светом, объемное соотношение ММА : ДМСО = 1.

Таким образом, сочетание нейтрального красного или сафранина Т с ЭБИБ позволяет в условиях облучения белым светом инициировать полимеризацию ММА. Несоответствие M_n полученных образцов теоретически рассчитанным значениям (рис. 2б, штриховая линия), несмотря

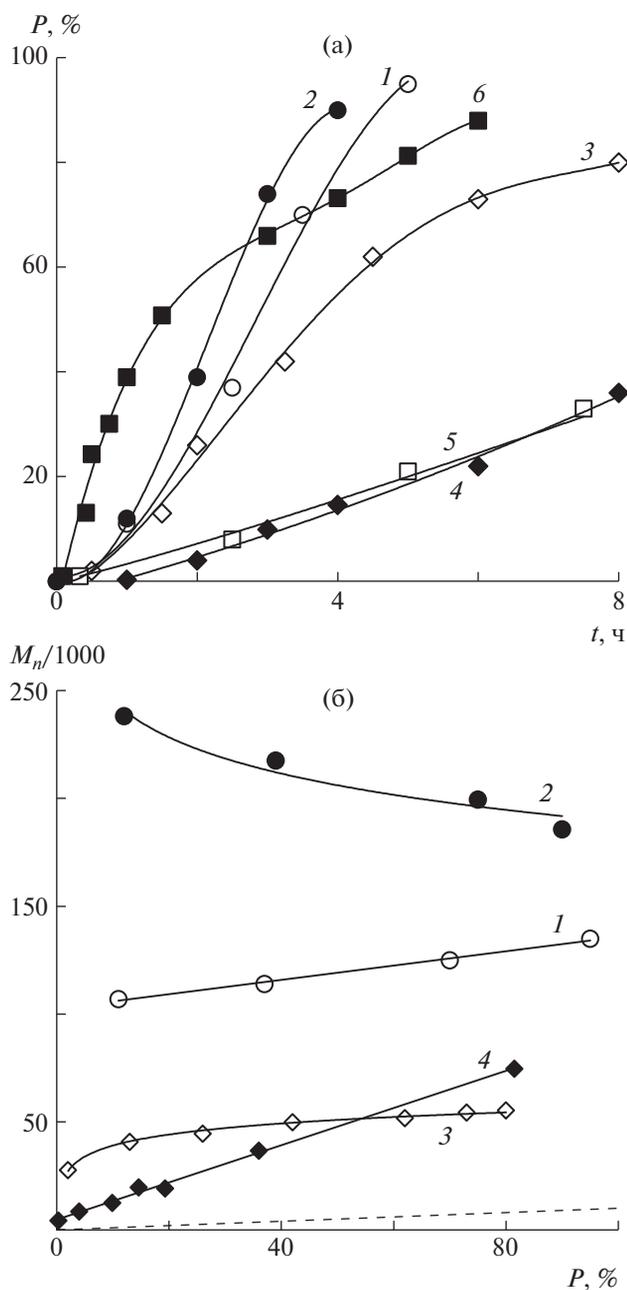


Рис. 2. Зависимости конверсии ММА от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б). Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : сафранин Т : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1, 2) и 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3–6); в отсутствие амина (1, 2), ИПА (3, 4), ТБА (5, 6); дегазация: 1, 3, 5 – есть, 2, 4, 6 – нет. Штриховая линия – теоретически рассчитанная M_n для концентрации ЭБИБ 1 мол. %.

на их линейный рост с увеличением конверсии, указывает на невысокую активность ЭБИБ как инициатора в используемых условиях. Амины существенно изменяют кинетические закономерности процесса и характеристики ПММА. Направление их влияния определяется не только природой амина, но и составом феназинового красителя.

Полимеризация других мономеров под действием каталитических систем феназиновый краситель–этил-2-бромизобутират–трибутиламин

Установлено, что каталитические системы феназиновый краситель–ЭБИБ–ТБА инициируют полимеризацию не только ММА, но и ряда других акриловых и метакриловых мономеров: БМА, ГМА, МА и АН. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4.

На примере полимеризации БМА показано, что каталитическая система на основе нейтрального красного более эффективна, чем аналогичная композиция на базе сафранина Т (табл. 2). Общая скорость полимеризации и предельная степень превращения БМА при применении сафранина Т–ЭБИБ–ТБА ниже, чем при использовании нейтрального красного. При этом зависимость M_n от конверсии БМА линейная для обоих красителей, а значения ММ полимеров, полученных с применением сафранина Т выше, чем нейтрального красного. Параметр \bar{D} понижается с ростом конверсии в случае использования обоих красителей.

Полимеризация ГМА, инициируемая системой нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА, проходит с высокой скоростью (табл. 2). Выход ПГМА достигает ~80% уже за 1 ч, но полимер оказывается сшитым.

Интересные закономерности обнаружены при полимеризации акриловых мономеров. Так, система нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА позволяет получать полиметилакрилат с выходом более 95%. В отличие от ПММА, синтезированного в аналогичных условиях, численные значения молекулярной массы образцов ПМА практически не зависят от конверсии и лишь на степенях превращения МА выше 80% понижаются (рис. 4а, зависимость 1). Уменьшение M_n сопровождается уширением кривых ММР и увеличением \bar{D} (рис. 4б, зависимость 1).

Полимеризация АН в среде ДМСО, инициируемая системой нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА, протекает до глубоких степеней превращения (~95%). При этом образцы ПАН характеризуются линейным ростом M_n с конверсией мономера (рис. 4а, зависимость 4). Кривые ММР унимодальны, а значения \bar{D} понижаются до ~1.4 (рис. 4б, зависимость 4).

Таким образом, каталитические системы феназиновый краситель–ЭБИБ–амин в условиях фотооблучения позволяют эффективно инициировать процессы полимеризации (мет)акриловых мономеров различного строения, причем для некоторых из них удается линейно наращивать ММ с конверсией и сохранять относительно низкие значения \bar{D} .

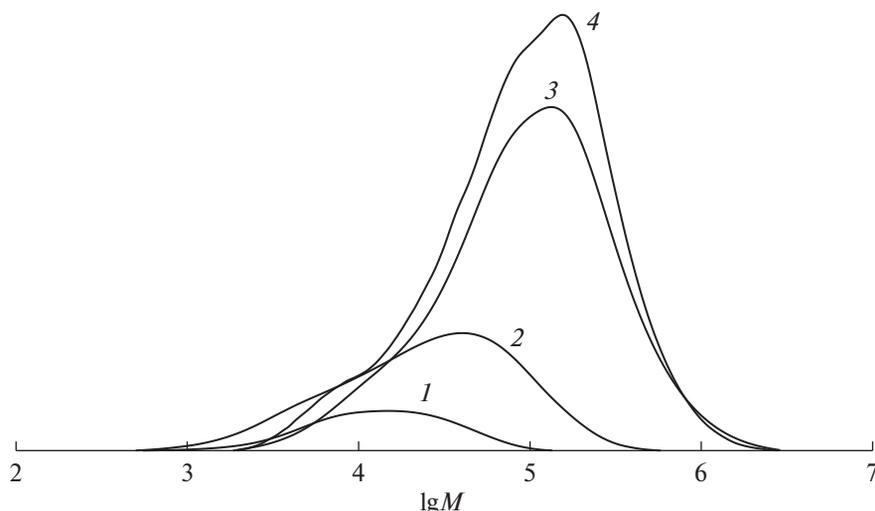


Рис. 3. Кривые ММР образцов ПММА с нормировкой на конверсию 8 (1), 29 (2), 70 (3) и 90 (4). Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : сафранин Т : ТБА = 100 : 1 : 0.01 : 0.5.

О возможном механизме полимеризации (мет)акриловых мономеров в присутствии исследуемых катализаторов

Согласно полученным результатам, нейтральный красный и сафранин Т в сочетании с ЭБИБ при облучении белым светом способны инициировать полимеризацию виниловых мономеров с окислительным и восстановительным типом гашения возбужденного состояния катализатора [6–11]. Вместе с тем природа амина оказывает влияние на закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик полимеров толь-

ко при использовании сафранина Т. Логично предположить, что эффективность каталитической системы феназиновый краситель—галогенорганическое соединение—амин зависит от реакций между ее компонентами как до облучения, так и во время воздействия светом.

Действительно, нейтральный красный и сафранин Т являются катионными производными феназина и при взаимодействии с Н-донорными соединениями путем последовательного присоединения электронов и H^+ переходят в дигидрофеназины [20–27]:

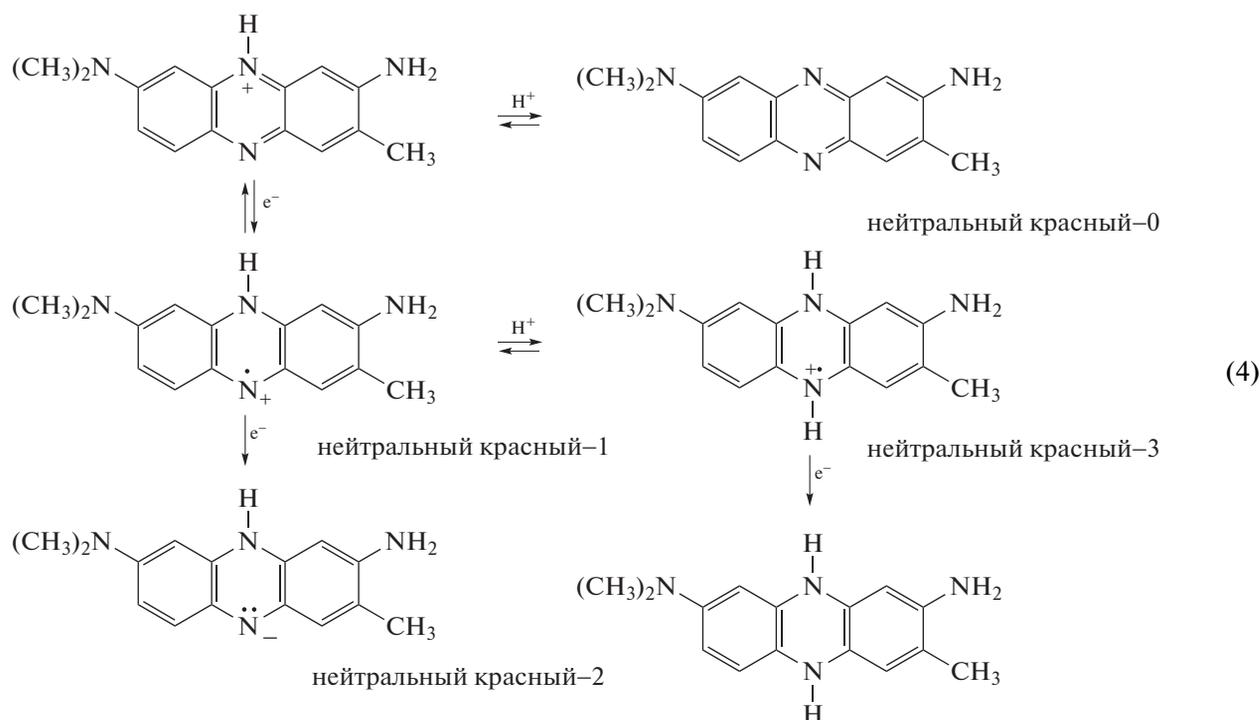


Таблица 2. Результаты полимеризации мономеров в аэробных условиях с использованием каталитических систем краситель–ЭБИБ–ТБА (облучение белым светом 1 ч; молярное соотношение мономер : ЭБИБ : катализатор : ТБА = 100 : 1 : 0.01 : 0.5 и объемное соотношение мономер : ДМСО = 1)

Катализатор	Мономер	$P, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	D
Нейтральный красный	БМА	29	39	2.0
	ГМА	78	—*	—*
	МА	89	47	2.10
	АН	69	22	1.54
Сафранин Т	БМА	8	35	1.78

*Сшитый полимер.

Образующиеся на промежуточных стадиях “полувосстановленные” формы имеют неспаренный электрон, а их стабильность и склонность к побочным реакциям (например, к диспропорционированию) определяется начальным составом красителя [20–27]. Следует отметить, что для превращения в соответствующий дигидрофеназин нейтральному красному и сафранину Т необходимы протон и два электрона. В то же время для восстановления ароматической структуры феназинового ядра нейтральный красный–0 должен “избавиться” от протона, а сафранин Т – присоединить электрон. Для установления порядка взаимодействия используемых красителей с аминами и броморганическими соединениями были изучены спектры поглощения растворов используемых катализаторов.

Спектр поглощения нейтрального красного, зарегистрированный в ДМСО, характеризуется двумя широкими полосами в видимой области спектра с максимумами при ~450 и 540 нм разной интенсивности и полосой поглощения при ~280 нм в УФ-области (рис. 5а, кривая 1). Данный вид спектра нейтрального красного аналогичен фиксируемому в водных и водно-спиртовых растворах [27]. Сочетание полос типично для нейтрального красного и свидетельствует о наличии молекул красителя в протонированной ($\lambda_{max} \sim 540$ нм) и непротонированной форме ($\lambda_{max} \sim 450$ нм). На примере трет-бутилбромида (ТББ) показано, что введение галогенсодержащих соединений приводит к незначительным гипохромному эффекту пика с $\lambda_{max} \sim 450$ нм и гиперхромному эффекту пика с $\lambda_{max} \sim 540$ нм, но не влияет на положение и интенсивность пика с $\lambda_{max} \sim 280$ нм (кривая 2). Облучение общим белым светом в течение 5 мин способствует незначительному уменьшению интенсивности пика в УФ-области спектра и сглаживанию пика с $\lambda_{max} \sim 450$ нм (кривая 3). Такое изменение вида спектра может свидетельствовать о взаимодействии

нейтрального красного–0 с ТББ по схеме по окислительному типу аналогично схеме (3). После введения амина к раствору нейтрального красного и ТББ он приобретает желтую окраску. В спектре поглощения при этом наблюдается гипохромный сдвиг основного пика в область 400–500 нм, а интенсивность пика $\lambda_{max} \sim 280$ нм несколько возрастает (кривая 4). Очевидно, что в этом случае протонированная форма нейтрального красного полностью переходит в форму нейтрального красного–0. После облучения белым светом раствора, содержащего нейтральный красный, ТББ и ТБА, он практически обесцвечивается. В спектре поглощения понижается интенсивность всех пиков, а в интервале ~350–410 нм

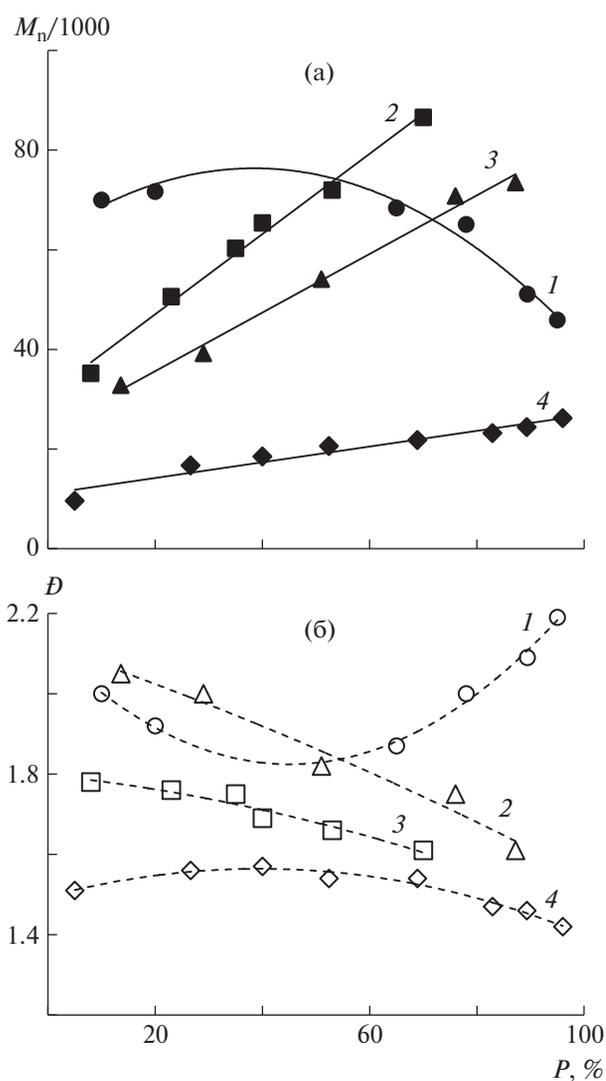


Рис. 4. Зависимость M_n (а) и D (б) (мет)акриловых полимеров от конверсии. Молярное соотношение мономер : ЭБИБ : катализатор : ТБА = 100 : 1 : 0.01 : 0.5; аэробные условия. Мономер: 1 – МА, 2, 3 – н-БМА, 4 – АН; катализатор нейтральный красный (1, 3, 4) и сафранин Т (2).

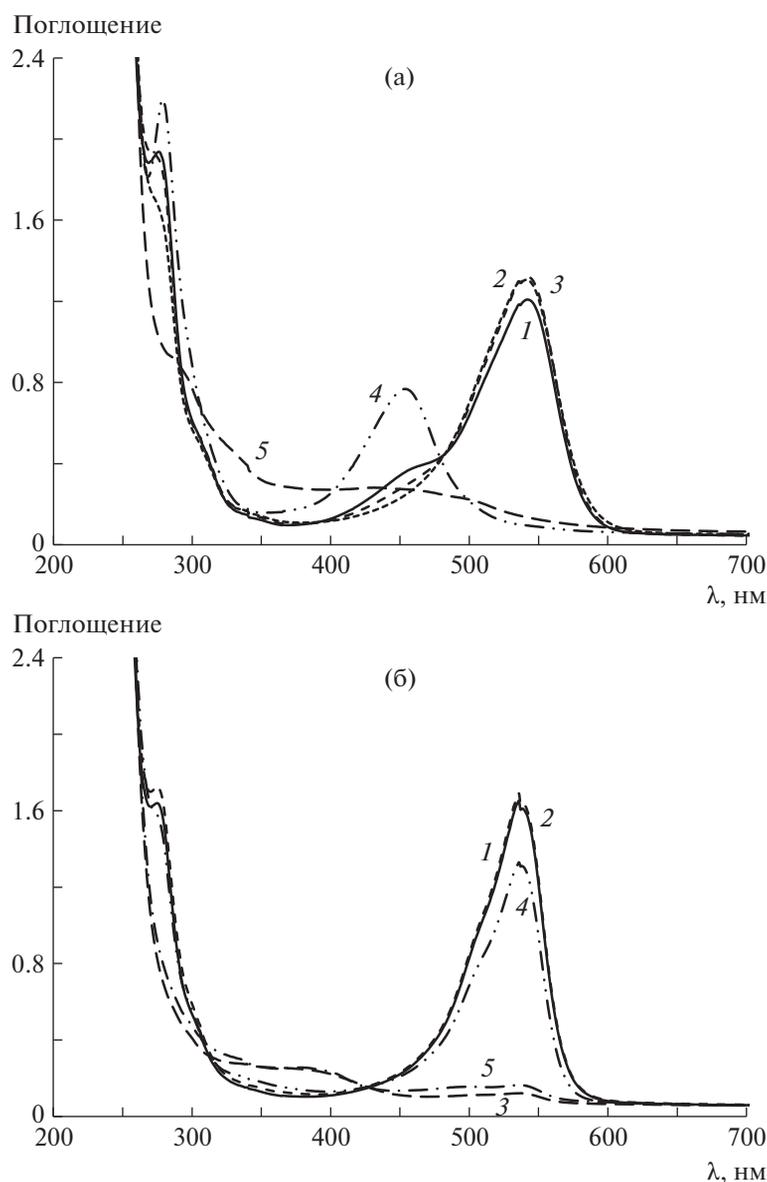


Рис. 5. Спектры поглощения нейтрального красного (а) и сафранина Т (б) в ДМСО при облучении белым светом. а – Исходный раствор нейтрального красного (1), после добавления ТББ (2), последующего облучения в течение 5 мин (3) и после добавления ТБА (4), раствор нейтрального красного с ТББ и ТБА после облучения в течение 5 мин (5). б – Исходный раствор сафранина Т (1), после добавления Bi_3N (2), последующего облучения в течение 5 мин (3) и после добавления ТББ (4), раствор сафранина Т с ТББ и ТБА после облучения в течение 5 мин (5).

возникает плато (кривая 5). Появление сигнала в данной области может указывать на образование “полувосстановленных” форм нейтрального красного–1, нейтрального красного–2 и нейтрального красного–3 (схема (4)) [20–24]. Аналогичные изменения в спектре прослеживаются и в присутствии ММА.

Спектр поглощения сафранина Т в ДМСО характеризуется наличием трех слабо разрешенных пиков в области 450–560 нм и одним с $\lambda_{\text{max}} \sim 280$ нм (рис. 5б, кривая 1). Введение ТБА не оказывает влияния на вид спектра (кривая 2). Однако облу-

чение раствора сафранина Т с ТБА способствует сильному гипохромному эффекту всех пиков и появлению широкой полосы поглощения в области 300–430 нм (кривая 3). Как и в случае нейтрального красного, сигнал в данной области свидетельствует об образовании “полувосстановленных” радикальных форм сафранина Т [25–27]. Добавление ТББ фактически возвращает спектру поглощения сафранина Т первоначальный вид (кривая 4). После облучения раствора сафранина Т с ТБА и ТББ наблюдается гипохромный эффект

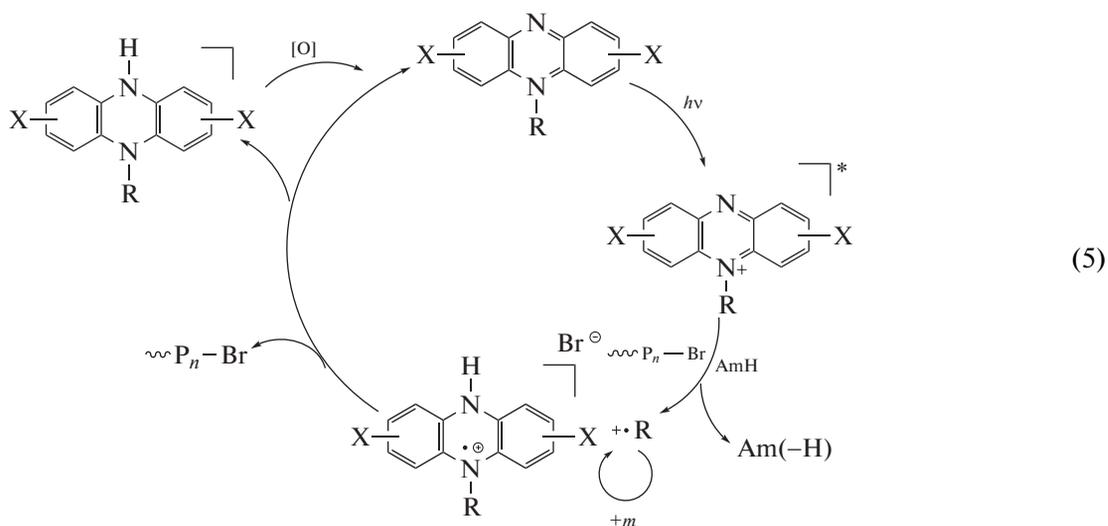
для всех полос поглощения и возвращение полосы в область 300–430 нм (кривая 5).

Таким образом, ТБА и ТББ при облучении переводят сафранин Т в “полувосстановленную” форму. После прекращения облучения спектр смеси сафранина Т с ТБА и ТББ со временем возвращается в первоначальный вид, хотя интенсивность окраски раствора понижается. Поскольку изучение спектров поглощения осуществлялось без дегазации растворов, это может указывать на то, что восстановленные и “полувосстановленные” формы без облучения окисляются до изначально катионной формы сафранина Т.

Представленные данные однозначно свидетельствуют о том, что нейтральный красный и сафранин Т в присутствии аминов различного

строения при облучении видимым светом способны взаимодействовать с броморганическими соединениями. В ряде случаев удается не только эффективно инициировать полимеризацию ММА, но и наблюдать характерные для контролируемого синтеза линейный рост M_n полимерных образцов и уменьшение дисперсности D .

В контексте анализа представленного материала можно предположить, что нейтральный красный и сафранин Т в сочетании с аминами позволяют проводить фотополимеризацию ММА согласно восстановительному механизму (см. схему (2)). Таким образом, схему взаимодействия между компонентами исследуемой каталитической системы можно представить следующим образом:



Здесь R и X – заместители, соответствующие структуре нейтрального красного или сафранина Т; AmH – ИПА или ТБА.

Под воздействием видимого света феназиновый краситель способен взаимодействовать с амином с образованием катион-радикала, который отрывает атом брома от инициатора (или полимерного радикала, содержащего галоген на конце цепи). Затем феназинильный радикал диспропорционирует до соответствующих катионных форм красителей и дигидрофеназинов, а атом брома “возвращается” к растущему радикалу. В присутствии кислорода воздуха дигидрофеназины окисляются до катионной формы и снова вовлекаются в реакцию. Относительная толерантность предложенных каталитических систем к кислороду может быть связана как с “включением” кислорода в цикл окисления/восстановления феназинового катализатора, так и с его участием в побочных радикальных процессах, протекающих в присутствии аминов [28].

Также необходимо отметить, что механизм реакции восстановления нейтрального красного или сафранина Т аминами в исследуемых условиях несомненно требует дальнейших исследований, в том числе с целью повышения эффективности каталитических систем на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, феназиновые красители – нейтральный красный и сафранин Т являются перспективными фотокатализаторами радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров, которая может протекать до высоких значений конверсии за короткий промежуток времени при низкой концентрации каталитической системы. С практической точки зрения важно, что предложенные фотокатализаторы весьма эффективны даже без предварительной дегазации реакционной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00130).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corrigan N., Jung K., Moad G., Yawker G., Matyjaszewski K., Boyer C.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 111. P. 101311.
2. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // *Rus. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 231.
3. *Fors B.P., Hawker C.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 1.
4. *Romero N.A., Nicewicz D.A.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 17. P. 10075.
5. *Candish L., Collins K.D., Cook G.C., Douglas J.J., Gómez-Suárez A., Jolit A., Keess S.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 2. P. 2907.
6. *Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., Read de Alaniz J., Fors B.P., Hawker C.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 45. P. 16096.
7. *Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 6165.
8. *de Avila Gonzalves S., Rodrigues P.R., Pioli Vieira R.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. № 15. P. 2100221.
9. *Corbin D.A., Miyake G.M.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 2. P. 1830.
10. *Allushi A., Kutahya C., Aydogan C., Kreutzer J., Yilmaz G., Yagci Y.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 1. P. 1972.
11. *Kutahya C., Aykac F.S., Yilmaz G., Yagci Y.* // *Polym. Chem.* 2016. № 7. P. 6094.
12. *Pitre S.P., McTiernan C.D., Ismaili H., Scaiano J.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 36. P. 13286.
13. *Leow D.* // *Org. Lett.* 2014. V. 16. № 21. P. 5812.
14. *Aguirre-Soto A., Lim C.-H., Hwang A.T., Musgrave C.B., Stansbury J.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 20. P. 7418.
15. *Gallastegui A., Spesia M.B., dell'Erba I.E., Chesta C.A., Previtali C.M., Palacios C.M., Gomez M.L.* // *Mater. Sci. Engin. C.* 2019. V. 102. P. 896.
16. *Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D.* // *Iran. Polym. J.* 2021. V. 30. № 11. P. 1117.
17. *Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Grishin D.F.* // *Polymer Science, Series B.* 65 (3), 270 (2023).
18. *Gordon A.J., Ford R.A.* *A Handbook of Practical Data, Techniques, and References.* New York: Wiley, 1972.
19. *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis / Ed by N.P. Cheremisinoff.* Westwood: Noyes Publications, 1997.
20. *Pauliukaite R., Brett C.M.A.* // *Electroanalysis.* 2008. V. 20. № 12. P. 1275.
21. *Marks G.T., Lee E.D., Aikens D.A., Richto H.H.* // *Photochem. Photobiol.* 1984. V. 39. № 3. P. 323.
22. *Azarian A.N., Berchmans S., Yegnaraman V.* // *Bull. Electrochem.* 1998. V. 14. № 10. P. 309.
23. *Singh' M.K., Pal' H., Bhasikuttan A.C., Sapre A.V.* // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 69. № 5. P. 529.
24. *Encinas M.V., Previtali C.M., Bertolotti S.G., Neumann M.G.* // *Photochem. Photobiol.* 1995. V. 62. № 1. P. 65.
25. *Porcal G.V., Arbeloa E.M., Chesta C.A., Bertolotti S.G., Previtali C.M.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2013. V. 257. № 1. P. 60.
26. *Chew V.S.F., Bolton J.R., Brown R.G., Porter G.* // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 15. P. 1909.
27. *Baumgartner C.E., Richtol H., Aiken D.A.* // *Photochem. Photobiol.* 1981. V. 34. P. 17.
28. *Sirovatka Padon K., Scranton A.B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 3336.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547-313:547-327

СИНТЕЗ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *L*-ЛАКТИДА
В ПРИСУТСТВИИ БЕЗМЕТАЛЛОВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
КАТАЛИЗАТОРА

© 2023 г. А. А. Пучков^{a,b,*}, Н. Г. Седуш^{a,b}, А. С. Чиркова^a,
Т. Н. Бозин^a, С. Н. Чвалун^{a,b}

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

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

*e-mail: Puchkov_AA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Исследован процесс полимеризации *L*-лактида под действием органического катализатора 1,8-ди-азабицикло[5.4.0]ундец-7-ена. Определены частные порядки реакции по мономеру и катализатору, рассчитана константа скорости полимеризации. Синтезированы перспективные для применения в медицине линейные поли-*L*-лактиды со среднемассовой молекулярной массой от 29×10^3 до 125×10^3 и индексом полидисперсности не выше 1.25. Показана возможность использования комбинации органокатализатора и гидроксилсодержащих инициаторов для синтеза звездообразного полилактида и амфифильного сополимера полилактид–блок–полиэтиленоксид.

DOI: 10.31857/S230811392370050X, EDN: JYMOQC

ВВЕДЕНИЕ

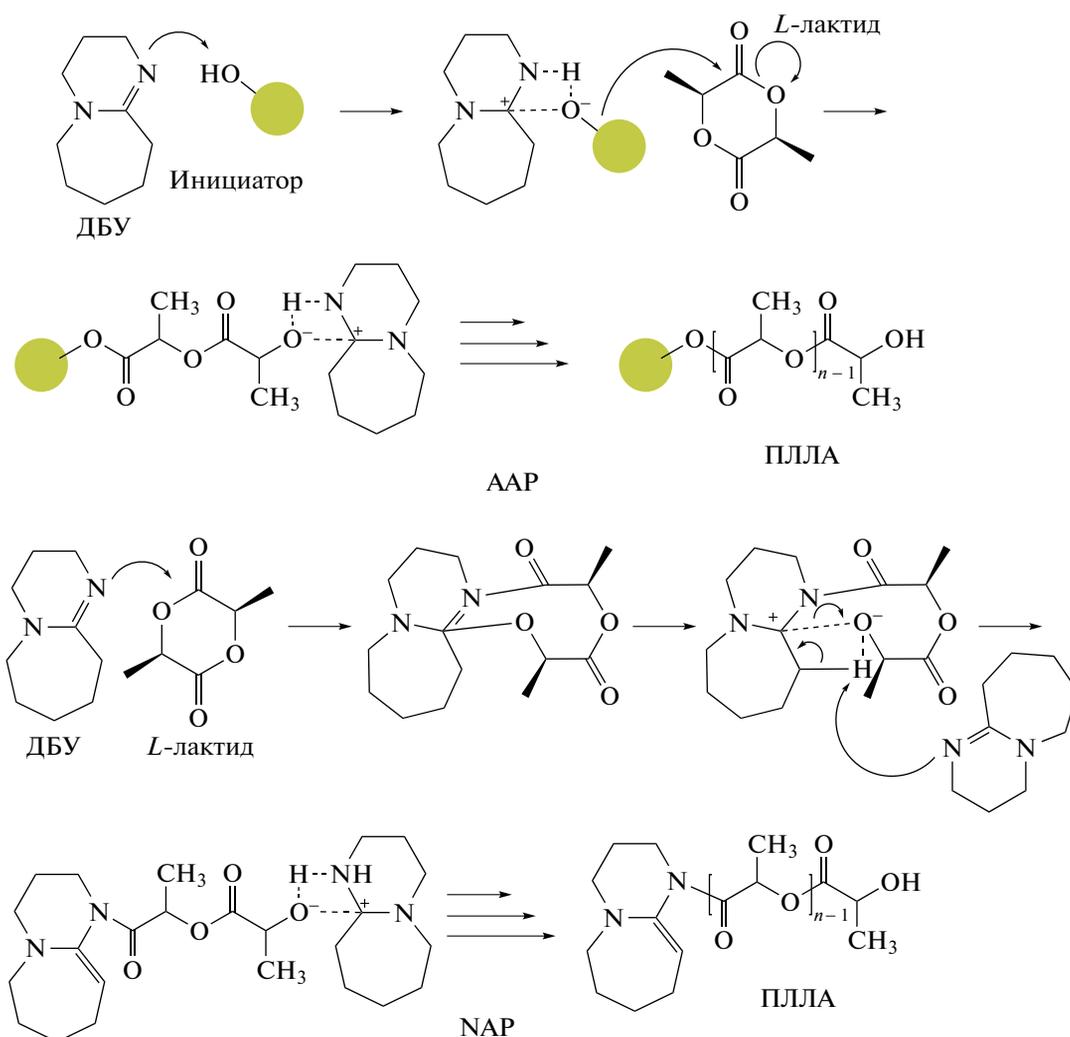
Одним из наиболее изученных и распространенных классов биоразлагаемых полимеров являются алифатические сложные полиэфиры. Благодаря подходящим физико-механическим свойствам, биосовместимости, а также регулируемым срокам биодеградации полимеры на основе циклических сложных эфиров (лактид, гликоolid, ϵ -капролактон и другие) активно используют в различных областях биомедицины – от хирургических имплантатов до наносомальных средств доставки лекарств [1–5]. Кроме того, поли-*L*-лактид (ПЛЛА) и его композиты перспективны для создания экологически безопасных упаковочных материалов [6, 7]. Каждое из перечисленных применений требует от материала определенного комплекса физико-химических свойств и сроков деградации, зависящих не только от молекулярно-массовых характеристик макромолекул, но и от их архитектуры, определяемой на этапе синтеза [8–10].

В настоящее время для полимеризации с раскрытием цикла лактида преимущественно используют различные металлоорганические катализаторы, среди которых 2-этилгексаноат олова ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) занимает особое место. Еще в начале 2000-х группой Н.Р. Kricheldorf [11, 12] было уста-

новлено, что реакция полимеризации с раскрытием цикла в присутствии $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ подчиняется механизму координации–внедрения и законам “псевдоживой” полимеризации, что делает возможным проведение в достаточной степени контролируемого синтеза. Эффективность $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ продемонстрирована не только в научных лабораториях, но и в промышленном производстве ПЛЛА. Однако этот катализатор обладает и рядом известных недостатков. Необходимость использования высоких температур в процессе реакции приводит к неизбежному протеканию побочных реакций внутри- и межмолекулярных переэтерификаций [13]. В результате происходит уширение молекулярно-массового распределения макромолекул и осложняется контроль их микроструктуры (например, ветвления). В отличие от технических применений, где эти параметры могут быть не так важны, высокотехнологичные области, такие как медицина и фармацевтика, требуют очень точного контроля параметров молекулярной структуры. Кроме того, трудно удаляемые остатки олова могут негативно сказываться на биосовместимости полимера. Все это обуславливает актуальность поиска новых биосовместимых каталитических систем для синтеза полимеров на основе лактида с контролируемым составом, заранее заданной структурой и узким ММР [14–16].

За последние 20 лет благодаря работам J.L. Hedrick, R.M. Waymouth с сотрудниками [17–20] органокатализируемая полимеризация с раскрытием цикла вызывает все больший интерес в качестве альтернативы каталитическим системам на основе металлов [21]. Многие органические катализаторы являются коммерчески доступными и недорогими, а синтез зачастую протекает всего в одну или две стадии. Кроме того, они способны эффективно катализировать полимеризацию циклических сложных эфиров до глубоких конверсий в абсолютно мягких условиях (комнатная температура, стандартные органические растворители). В 2001 г. была описана органокатализируемая полимеризация с раскрытием цикла лактида в присутствии органического катализатора 4-диметиламинопиридина [17]. С тех пор различные основания были исследованы в качестве катализаторов при получении алифатических сложных полиэфиров. Одними из наиболее каталитически активных соединений по отношению к лактиду оказались производные гуанидина и амидина — 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен

(ТБД), N-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (МТБД) и 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ). Однако именно ДБУ занимает “золотую середину” между очень активным ТБД и малоактивным МТБД [22]. В 2016 г. N.J. Scherck с соавторами [20] показали, что полимеризация лактида под действием ДБУ может осуществляться по нескольким механизмам. В первом случае, если в системе присутствуют гидроксилсодержащие соединения, то органокатализируемая полимеризация с раскрытием цикла будет протекать по спиртовым группам за счет их депротонирования и образования активного центра в виде алкоксид-аниона. Этот путь получил название “alcohol activation pathway” (ААР). Однако сам по себе ДБУ также способен инициировать полимеризацию лактида путем нуклеофильной атаки на ацильный атом углерода с последующим депротонированием молекулы катализатора и образованием линейных или циклических молекул полилактида (“nucleophilic activation pathway” (NAP)).



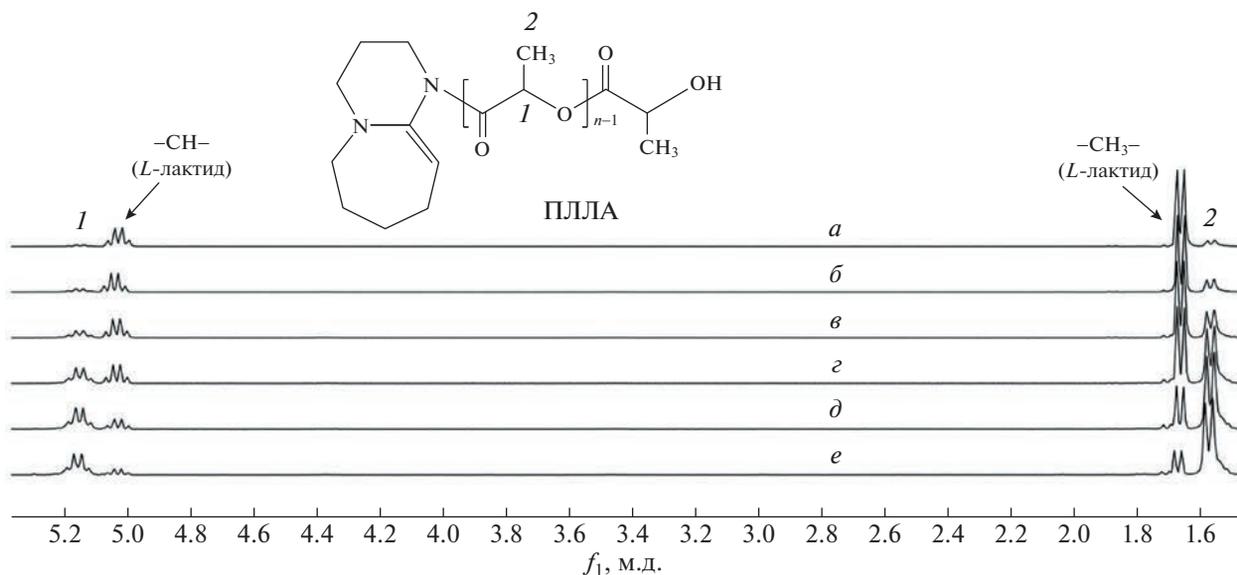


Рис. 1. Спектры ЯМР ¹H образцов ПЛЛА, синтезированных при мольном соотношении [*L*-лактид] : [ДБУ] = 200. Продолжительность реакции 2.5 (а), 5 (б), 10 (в), 20 (г), 40 (д) и 60 мин (е). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Эти два возможных механизма делают ДБУ универсальным катализатором полимеризации лактида, который позволяет синтезировать не только гомополимер, но и макромолекулы более сложной структуры, определяемой видом используемых гидроксилсодержащих инициаторов. На практике при полимеризации по механизму ААР, т.е. в присутствии спиртов, возможно протекание побочных реакций по механизму NAR, что может затруднять получение желаемого продукта реакции. В недавних работах было установлено, что избыток гидроксильных групп различных инициаторов по отношению к ДБУ может способствовать снижению доли побочных реакций [23, 24]. Однако при таких условиях максимальные значения степени конверсии мономера варьируются в диапазоне от 70 до 80%, что может быть следствием отравления и дезактивации ДБУ под действием кислотных примесей. Кроме того, при протекании органокатализируемой полимеризации с раскрытием цикла под действием ДБУ в роли инициатора от его концентрации будет зависеть степень полимеризации полилактоида. По литературным данным ММ полилактоида, образующегося по механизму NAR, не превышает 6×10^4 [18, 20] и слабо зависит от исходного мольного соотношения реагентов. Приведенный факт может быть также обусловлен недостаточной степенью очистки реагентов и преждевременной остановкой полимеризации при низких конверсиях мономера. В связи с этим актуальной задачей является органокатализируемая полимеризация лактида, обеспечивающая синтез полимера с заранее заданной структурой и контролируемой ММ.

Цель настоящей работы – изучение влияния концентрации органического катализатора ДБУ на кинетику полимеризации *L*-лактида и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров, а также определение оптимальных условий синтеза ПЛЛА с контролируемой структурой и высокой степенью конверсии в присутствии различных инициаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и их очистка

Дихлорметан и толуол (“Компонент-Реактив”) перед использованием очищали дистилляцией и хранили над молекулярными ситами для предотвращения накопления воды. Мономер *L*-лактид (99%, “Corbion”, Нидерланды), очищали путем двойной перекристаллизации из раствора в толуоле. Безводный бензиловый спирт (99.8%), катализатор ДБУ (98%) и бензойную кислоту (99.5%) (“Sigma-Aldrich”) использовали без предварительной очистки. Метиловый эфир полиэтиленгликоля (МПЕГ₁₁₃, 5000) и триметилпропан (ТМП, “Sigma-Aldrich”) для дополнительной очистки от примесей воды сушили при 100°C под вакуумом с последующим хранением над оксидом фосфора.

Синтез поли-*L*-лактида под действием ДБУ

В настоящей работе была проведена серия экспериментов по изучению влияния концентрации катализатора ДБУ на кинетику полимеризации *L*-лактида, а также на молекулярно-массовые ха-

рактеристики синтезируемых ПЛЛА. Полимеризацию проводили в линии Шленка при температуре 25°C в растворе дихлорметана и постоянном токе осушенного аргона. Мольное соотношение *L*-лактида : катализатор (ДБУ) варьировали в пределах 100–400. Типичный эксперимент выглядел следующим образом: в заранее прокаленную круглодонную колбу, подключенную к линии Шленка, помещали *L*-лактид (10 ммоль), затем после трех этапов последовательного вакуумирования и заполнения системы аргоном мономер растворяли в дихлорметане (1 М) и добавляли катализатор ДБУ (0.1 ммоль) в виде раствора. В определенные временные интервалы из реакционной системы отбирали пробы и останавливали полимеризацию за счет дезактивации катализатора путем добавления двукратного мольного избытка бензойной кислоты по отношению к ДБУ.

Синтез поли-L-лактида в присутствии гидроксилсодержащих соединений

Поскольку сам по себе ДБУ способен выступать как инициатором, так и катализатором полимеризации *L*-лактида, для подтверждения его каталитической активности и получения ПЛЛА различной микроструктуры синтез проводили в присутствии гидроксилсодержащих инициаторов органокаatalизируемой полимеризации с раскрытием цикла. Для осуществления контролируемого синтеза линейных, звездообразных и блок-сополимерных структур в реакционную систему помимо катализатора и мономера вводили также бензиловый спирт, ТМП и МПЕГ₁₁₃ соответственно. Методика синтеза в данном случае совпадает с изложенной в предыдущем разделе. Исключение составляет лишь то, что на первом этапе в колбу загружали дополнительно определенное количество гидроксилсодержащего инициатора. Мольное соотношение лактида и гидроксилсодержащего инициатора в случае бензилового спирта, ТМП и МПЕГ₁₁₃ было равным 100, 75 и 35. С целью минимизации протекания побочных реакций концентрация катализатора в первую очередь определялась мольным соотношением гидроксильных групп к ДБУ.

Методы исследования

Молекулярно-массовые характеристики M_n и M_w , а также индекс полидисперсности синтезированных образцов определяли методом ГПХ на хроматографической системе “Knauer” с использованием рефрактометрического детектора. Элюентом служил тетрагидрофуран, при этом скорость потока составляла 1 мл/мин. Для исследования готовили растворы полимеров с концентрацией 3–7 мг/мл. Хроматографию проводили при 40°C с

использованием колонок Agilent PLgel (размер пор 10^3 и 10^4 Å), откалиброванных по ПС-стандартам.

Спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР ¹H) использовали для подтверждения химической структуры и состава всех синтезированных соединений, а также для определения конверсии мономера и степени полимеризации поли-*L*-лактидных цепей. Спектры ЯМР ¹H получали на спектрометрах “Bruker DPX-300” и “Varian VNRMС-700” при температуре 30°C и рабочей частоте 300 и 700 МГц. Для исследования готовили растворы образцов в осушенном дейтерированном хлороформе с концентрацией 25 мг/0.5 мл. Химические сдвиги сигналов протонов выражены в м.д. относительно сигнала от остаточного недеийтерированного растворителя, чей химический сдвиг был принят равным 7.26 м.д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [20] было установлено, что ДБУ может проявлять как иницирующие, так и каталитические свойства в реакции полимеризации лактида с раскрытием цикла, реализуя тем самым один из установленных механизмов – NAR либо AAR. Если в реакционной системе отсутствуют гидроксилсодержащие соединения, то ДБУ способен иницировать полимеризацию *L*-лактида за счет нуклеофильной атаки на ацильный атом углерода. Данный механизм является перспективным с точки зрения получения гомополимеров различной молекулярной массы без использования дополнительных инициаторов. Одной из практически важных и актуальных задач остается исследование влияния концентрации ДБУ на кинетику полимеризации *L*-лактида и молекулярно-массовые характеристики получаемых макромолекул по механизму NAR. В связи с этим в первой части работы исследовали влияние мольного соотношения *L*-лактид : ДБУ на параметры реакции и характеристики полученных полимеров.

Влияние концентрации ДБУ на кинетику реакции и молекулярную массу ПЛЛА

Полимеризацию проводили при температуре 25°C в растворе метилхлорида. Мольное соотношение *L*-лактид : ДБУ в трех независимых экспериментах было равным 100, 200 и 400. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры ЯМР ¹H образцов, полученных при мольном соотношении *L*-лактид : ДБУ = 200. С увеличением продолжительности реакции происходит уменьшение интегральной интенсивности сигналов от метиновых и метиленовых групп мономера (*L*-лактида) и увеличение интенсивности от соответствующих групп в основной полимерной цепи

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПЛЛА, синтезированных в различных условиях

[L-лактид] : : [ДБУ]	Время, мин	M_n	M_w	Индекс полидисперсно- сти	X, %	$k_{эф}$, мин ⁻¹
100	5	20200	21300	1.05	81	0.245
	10	24400	26000	1.07	94	
	20	26100	28800	1.10	99	
	60	27000	30000	1.11	99	
	90	26800	30500	1.14	99	
200	2.5	16050	17150	1.07	9	0.03
	5	27350	29900	1.09	22	
	10	38700	45750	1.18	35	
	20	57500	66750	1.17	55	
	60	75400	89000	1.18	83	
400	10	20400	21900	1.07	13	0.009
	40	51600	58500	1.13	н.д.	
	90	80200	96800	1.21	55	
	120	88150	106900	1.21	н.д.	
	180	100350	125100	1.25	79	

(1 и 2), что подтверждает успешное протекание реакции. Для построения кинетических кривых на каждом временном интервале реакции определяли степень конверсии по соотношению интегральных интенсивностей сигналов от метиновых групп ПЛЛА (1) и L-лактида (табл. 1). Образец ПЛЛА, синтезированный при времени реакции 60 мин, характеризовался высокой степенью конверсии (83%), $M_w = 8.9 \times 10^4$ и низким индексом полидисперсности (1.18).

Кинетические кривые реакции при различном соотношении L-лактид : ДБУ приведены на рис. 2а. Видно, что с уменьшением концентрации катализатора время полупревращения мономера возрастает. Так, для соотношения [L-лактид] : [ДБУ] = 100 это время составило 2 мин, а для соотношения [L-лактид] : [ДБУ] = 400 — уже 76 мин. При снижении концентрации катализатора в реакционной системе происходит уменьшение значения максимально достигнутой конверсии мономера в заданных условиях с 99 до 79%.

Полимеризация L-лактида с раскрытием цикла обычно подчиняется уравнению первого порядка по мономеру, и в таком случае уравнение скорости реакции может быть представлено в следующем виде:

$$-\frac{d[ЛА]}{dt} = k_{эф}[ЛА]; \quad k_{эф} = k[ДБУ]^a, \quad (1)$$

где [ЛА] — концентрация L-лактида, моль/л; [ДБУ] — концентрация ДБУ, моль/л; $k_{эф}$ — эффективная константа скорости, мин⁻¹; k — истинная константа скорости реакции, мин⁻¹ М^{-a}. Для определения порядка реакции по ДБУ, а также для подтверждения первого порядка по мономеру истинную константу скорости реакции, как и концентрацию катализатора, можно выразить через эффективную константу скорости реакции, которая для данных условий остается постоянной на протяжении полимеризации. Следовательно, $k_{эф}$ может быть рассчитана по представленному

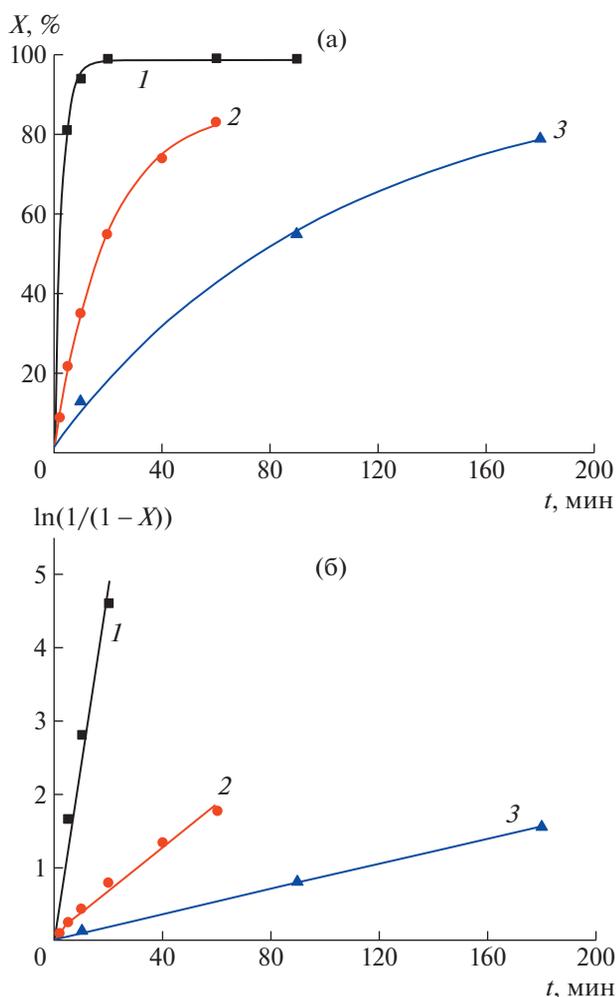


Рис. 2. Зависимости конверсии L -лактида от времени (а) и их аппроксимация в координатах уравнения первого порядка (б). $[L\text{-лактивд}] : [\text{ДБУ}] = 100$ (1), 200 (2) и 400 (3).

ниже уравнению с учетом линейной аппроксимации кинетических данных:

$$\ln(1/(1-X)) = k_{\text{эф}}t, \quad (2)$$

где X – конверсия мономера за время t (мин). На рис. 2б представлены кинетические кривые трех экспериментов с различным соотношением $[L\text{-лактивд}] : [\text{ДБУ}]$ в координатах уравнения первого порядка. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются прямой линией, что подтверждает первый порядок реакции по мономеру. Рассчитанные исходя из тангенса угла наклона прямых значения эффективных констант скорости приведены в табл. 1.

Прологарифмировав $k_{\text{эф}}$ для трех различных концентраций катализатора и построив зависимость от логарифма концентрации ДБУ (рис. 3),

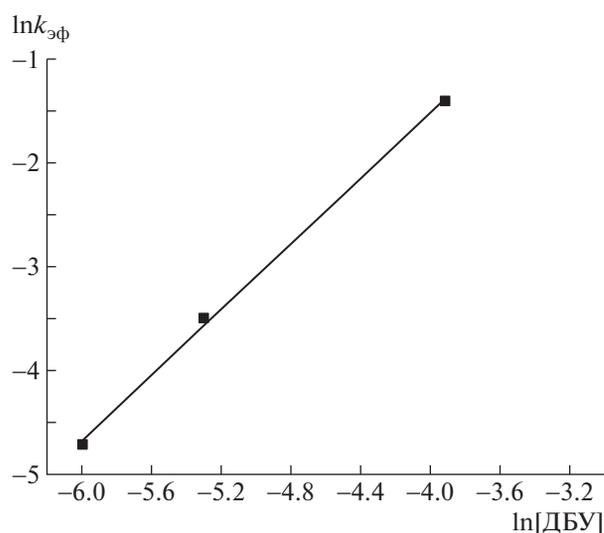


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости от концентрации катализатора ДБУ в билогарифмических координатах.

была получена истинная константа скорости полимеризации, которая составила $120 \text{ мин}^{-1} \text{ М}^{-1.6}$. Кроме того, по наклону прямой был определен порядок реакции по катализатору равный 1.6, что указывает на более высокую чувствительность скорости реакции к изменению концентрации катализатора, чем к концентрации L -лактида в реакционной системе.

Важно отметить, что на протяжении всех этапов полимеризации поли- L -лактиды характеризовались мономодальным ММР и низкими индексами полидисперсности (табл. 1). На рис. 4 представлены хроматограммы ПЛЛА, полученных при трех различных концентрациях катализатора. Во всех случаях с увеличением продолжительности реакции хроматограммы смещаются в область больших молекулярных масс. Для экспериментов с соотношением $[L\text{-лактивд}] : [\text{ДБУ}] = 100$ при достижении максимальной конверсии 99% дальнейшее пребывание системы в реакционных условиях приводит к появлению небольшого плеча в высокомолекулярной области, свидетельствующему о протекании побочных реакций ацилирования.

В результате было установлено, что с уменьшением концентрации катализатора в исходной системе молекулярная масса ПЛЛА M_w возрастает вплоть до 1.25×10^5 при соотношении $[L\text{-лактивд}] : [\text{ДБУ}] = 400$ и продолжительности реакции 180 мин. Данный факт напрямую указывает на способность ДБУ выступать в качестве инициатора полимеризации с раскрытием цикла, от ис-

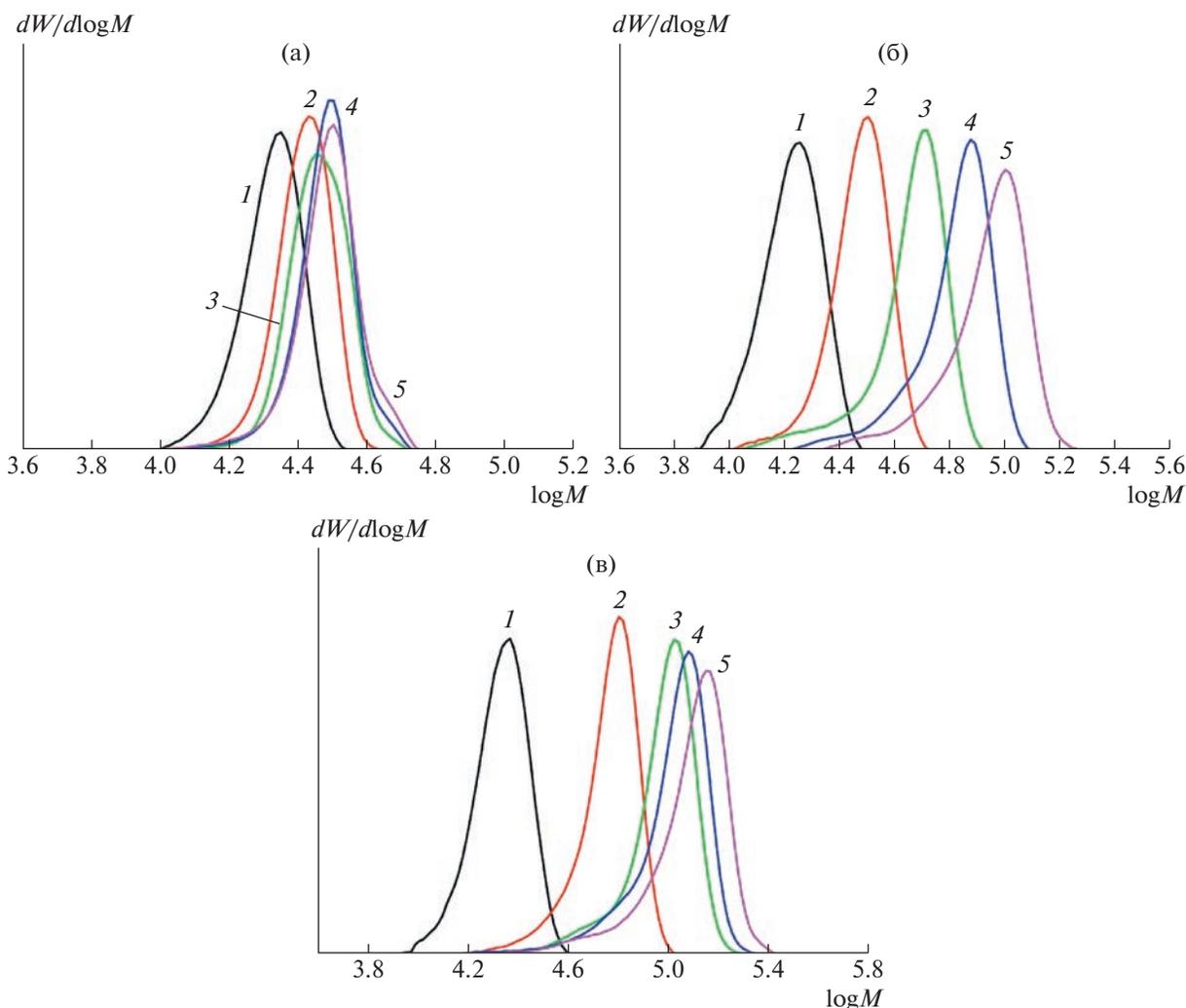


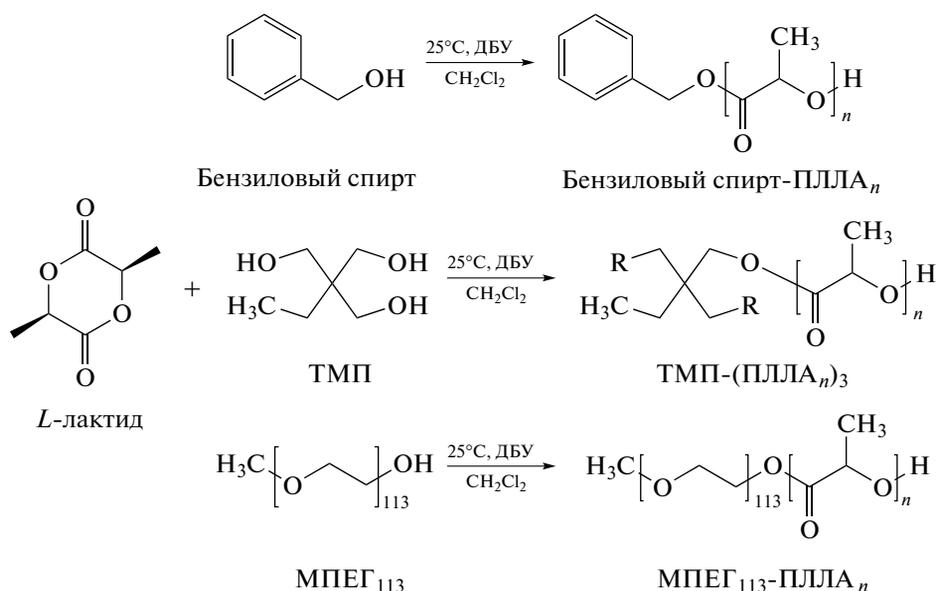
Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение образцов поли-*L*-лактида при различной продолжительности реакции и соотношении [*L*-лактид] : [ДБУ] = 100 (а), 200 (б) и 400 (в). Продолжительность реакции 5 (1), 10 (2), 20 (3), 60 (4), 90 мин (5) (а); 2,5 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 60 мин (5) (б); 10 (1), 40 (2), 90 (3), 120 (4), 180 мин (5) (в).

ходной концентрации которого будет зависеть молекулярная масса образующихся макромолекул ПЛЛА.

Полимеризация лактида в присутствии гидроксилсодержащих соединений

Одной из основных проблем, связанных с использованием наиболее распространенного катализатора полимеризации с раскрытием цикла Sn(Oct)₂ является интенсивное протекание побочных реакций переэтерификации и рацемизации, приводящих к уширению ММР и нарушению регулярности макромолекул. Особенно остро проблема несоответствия теоретически заданной структуры с полученной эксперимен-

тально проявляется во время синтеза макромолекул сложного строения или состава. К таким макромолекулам можно отнести разветвленный поли-*L*-лактид или его блок-сополимеры. Кроме того, ПЛЛА широко применяют в сфере биомедицины и фармацевтики, где присутствие остатков металла может привести к нежелательному токсическому эффекту. В связи с этим в рамках настоящей работы проведена полимеризация лактида в присутствии катализатора ДБУ и различных гидроксилсодержащих соединений: метилового эфира полиэтиленгликоля, триметилпропана и бензилового спирта. Общие схемы синтеза представлены ниже.



В присутствии гидроксилсодержащих соединений по механизму ААР 1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ен проявляет свойства катализатора, обеспечивая раскрытие цикла *L*-лактида на спиртовых группах инициаторов. При этом для контролируемого синтеза важно минимизировать протекание реакций по механизму NAR, инициированных самим ДБУ. Как показали наши предварительные эксперименты, интенсивность таких реакций напрямую зависит от его мольного соотношения с гидроксильными группами в реакционной системе. Так, при соотношении [ОН] : [ДБУ] = 1 продукты реакции характеризовались мультимодальным распределением по ММ, в то время как увеличение избытка гидроксильных групп до 2.5 позволило синтезировать PLLA со структурой, максимально близкой к теоретически заданной. В результате для проведения контролируемого синтеза использовали соотношение [ОН] : [ДБУ] = 2.5.

В качестве гидроксилсодержащего инициатора ОПРЦ для синтеза PLLA звездообразного строения использовали трехфункциональный спирт ТМП, а для получения блок-сополимера – гидрофильный МПЕГ₁₁₃ с $M = 5 \times 10^3$. Исходное мольное соотношение [*L*-лактид] : [ОН], определяющее степень полимеризации цепей PLLA, было зафиксировано в случае звездообразного и блочного строения равным 25 и 35 соответственно. Как видно на представленных спектрах ЯМР ¹H (рис. 5), сигналы соответствующие протонам метильных и метиленовых групп поли-*L*-лактида присутствуют в обоих случаях, что подтверждает образование высокомолекулярного продукта. Конверсия мономера для данных образцов составила более 97%. Среднюю степень полимеризации цепей PLLA определяли исходя из соотно-

шения интегральных интенсивностей сигналов от метиновых протонов PLLA в основной цепи (1) и концевых метиновых протонов (2) (табл. 2). Успешное протекание реакции полимеризации с раскрытием цикла *L*-лактида по функциональным группам молекул инициаторов и образование соответствующей блочной и звездообразной структуры подтверждает присутствие в спектрах сигнала от метиленовых протонов инициаторов (3), граничащих с цепью PLLA. В свою очередь отсутствие сигналов от исходных метиленовых протонов инициаторов, связанных с гидроксильной группой, свидетельствует о том, что все функциональные группы триметилпропана и метилового эфира полиэтиленгликоля исчерпались. Кроме того, на преимущественный рост цепей PLLA на молекулах инициаторов, а не на самом катализаторе ДБУ, указывает соотношение сигналов 3 и 2, которое в обоих случаях равно двум. В противном случае концентрация концевых групп (2) в системе увеличивалась бы пропорционально интенсивности протекания побочных реакций и упомянутое выше соотношение было бы ниже двух.

При полимеризации *L*-лактида в присутствии бензилового спирта ([*L*-лактид] : [ОН] = 100 и [*L*-лактид] : [ДБУ] = 250) было установлено, что максимальные конверсии мономера 98% достигаются уже через 10 мин реакции. Скорость превращения мономера в данном случае оказалась существенно выше по сравнению с экспериментами без добавления инициатора и соотношением [*L*-лактид] : [ДБУ] = 200 (табл. 1). Несмотря на меньшую концентрацию ДБУ в системе, добавление бензилового спирта привело к увеличению скорости полимеризации за счет протекания реакции по механизму ААР. В данном случае константа равновесия реакции образования активного

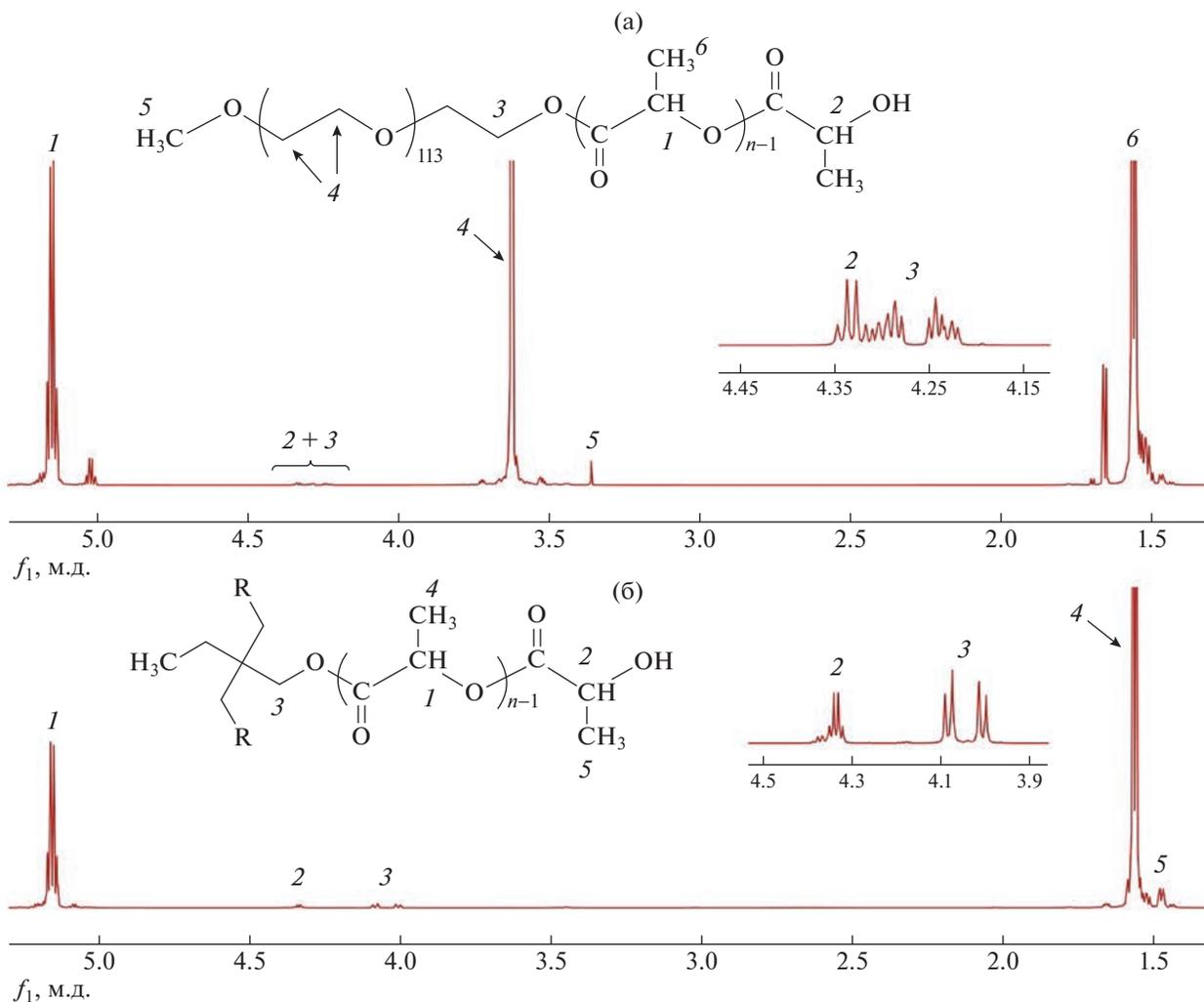


Рис. 5. Спектры ЯМР ¹Н блок-сополимера МПЕГ₁₁₃-ПЛЛА₆₈ (а) и звездообразного поли-*L*-лактида ТМП-(ПЛЛА₄₉)₃ (б).

центра существенно выше единицы в отличие от механизма NAR [20]. Это способствует минимизации процесса раскрытия циклов *L*-лактида на молекулах ДБУ при оптимальном мольном соотношении [ОН] : [ДБУ] в реакционной системе. Молекулярная масса линейного поли-*L*-лактида бензиловый спирт–ПЛЛА₁₉₅ хорошо коррелирует с расчетным значением (табл. 2). При этом она оказалась в несколько раз ниже ММ образца, синтезированного без добавления бензинового спирта. В случае механизма NAR молекулярная масса PLLA определяется долей выступивших в качестве инициатора молекул ДБУ, в то время как в присутствии гидроксилсодержащего соединения степень полимеризации напрямую зависит от соотношения [*L*-лактид] : [ОН].

Синтезированный линейный, звездообразный поли-*L*-лактид (ТМП-(ПЛЛА₄₉)₃) и амфифильный блок-сополимер с метиловым эфиром поли-

этиленгликоля (МПЕГ₁₁₃-ПЛЛА₆₈) характеризуются мономодальным ММР и индексами полидисперсности не выше 1.12 (табл. 2). Таким образом, было показано, что синтез полимеров лактида по механизму ААР в присутствии гидроксилсодержащих соединений позволяет получать полимеры заданной структуры и точно регулируемой молекулярной массой, что очень важно для создания биоразлагаемых имплантатов и систем доставки лекарств с контролируемой деградацией и кинетикой высвобождения активного агента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы показано, что ДБУ является универсальным и эффективным органическим соединением, проявляющим функцию катализатора или инициатора в реакции полимеризации *L*-лактида с раскрытием цикла. Без добавления гидроксилсодержащих активаторов

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в присутствии гидроксилсодержащих инициаторов

Образец	Расчетная ММ	M_n	M_w	Индекс полидисперсности	X, %	Степень полимеризации ПЛЛА	M_n
Бензиловый спирт-ПЛЛА ₁₉₅	14500	22700	25600	1.12	98	195	14150
ТМП-(ПЛЛА ₄₉) ₃	11000	19000	20500	1.08	99	147	10700
МПЕГ ₁₁₃ -ПЛЛА ₆₈	10000	13300	14800	1.12	97	68	9900

ДБУ выступает в роли инициатора полимеризации, от концентрации которого зависит не только скорость реакции, но и молекулярная масса полимера, регулируемая в широком диапазоне значений. В присутствии различных спиртов ДБУ служит эффективным катализатором полимеризации, при этом интенсивность протекания побочных реакций минимальна при определенном мольном соотношении реагентов, а структура и состав образующихся продуктов определяется химической природой используемого гидроксилсодержащего инициатора.

Исследование кинетики полимеризации лактида выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-10079-П). Синтез полимеров в присутствии инициаторов осуществлен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание ИСПМ РАН FFSM-2022-0003). Анализ полимеров методами ГПХ и ЯМР проведен с использованием научного оборудования ресурсного центра органических и гибридных материалов, а также ресурсного центра молекулярной и клеточной биологии Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ulery B.D., Nair L.S., Laurencin C.T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2011. V. 49. № 12. P. 832.
2. *Tyler B., Gullotti D., Mangraviti A., Utsuki T., Brem H.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 163.
3. *Targonska S., Dobrzynska-Mizera M., Wujczyk M., Rewak-Soroczynska J., Knitter M., Dopierala K., Andrzejewski J., Wiglusz R.J.* // Eur. Polym. J. 2022. V. 165. P. 110997.
4. *Gomzyak V.I., Sedush N.G., Puchkov A.A., Polyakov D.K., Chvalun S.N.* // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 3. P. 257.
5. *Trofimchuk E.S., Potselev V.V., Khavpachev M.A., Moskvina M.A., Nikonorova N.I.* // Polymer Science C. 2021. V. 63. № 2. P. 199.
6. *Ahmed J., Varshney S.K.* // Int. J. Food Prop. 2011. V. 14. № 1. P. 37.
7. *Sangroniz A., Sangroniz L., Hamzehlou S., Río J. Santamaria A., Sarasua J.R., Iriarte M., Leiza J.R., Etxeberria A.* // Polymer. 2020. V. 202. P. 122681.
8. *Corneillie S., Smet M.* // Polym. Chem. 2015. V. 6. № 6. P. 850.
9. *Michalski A., Brzezinski M., Lapienis G., Biela T.* // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 89. P. 159.
10. *Burke J., Donno R., D'Arcy R., Cartmell S., Tirelli N.* // Biomacromolecules. 2017. V. 18. № 3. P. 728.
11. *Korhonen H., Helminen A., Seppälä J.V.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7541.
12. *Kricheldorf H.R., Kreiser-Saunders I., Stricker A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. P. 702.
13. *Weidner S.M., Kricheldorf H.R.* // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 3. P. 1600331.
14. *Rittinghaus R.D., Schäfer P.M., Albrecht P., Conrads C., Hoffmann A., Ksiazkiewicz A.N., Bienemann O., Pich A., Herres-Pawlis S.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 10. P. 2161.
15. *Schäfer P.M., Herres-Pawlis S.* // Chempluschem. 2020. V. 85. № 5. P. 1044.
16. *Gadomska-Gajadur A., Ruśkowski P.* // Org. Process Res. Dev. 2020. V. 24. № 8. P. 1435.
17. *Nederberg F., Connor E.F., Möller M., Glauser T., Hedrick J.L.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2001. V. 40. № 14. P. 2712.
18. *Brown H.A., De Crisci A.G., Hedrick J.L., Waymouth R.M.* // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 9. P. 1113.
19. *Lohmeijer B.G.G., Pratt R.C., Leibfarth F., Logan J.W., Long D.A., Dove A.P., Nederberg F., Choi J., Wade C., Waymouth R.M., Hedrick J.L.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 25. P. 8574.
20. *Sherck N.J., Kim H.C., Won Y.Y.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 13. P. 4699.
21. *Thomas C., Bibal B.* // Green Chem. 2014. V. 16. № 4. P. 1687.
22. *Organic Catalysis for Polymerisation / Ed. by A. Dove, H. Sardon, S. Naumann.* Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018.
23. *Phan H., Minut R.I., McCrorie P., Vasey C., Larder R.R., Krumins E., Marlow M., Rahman R., Alexander C., Tarasco V., Pearce A.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2019. V. 57. № 17. P. 1801.
24. *Scoponi G., Francini N., Paradiso V., Donno R., Gennari A., D'Arcy R., Capacchione C., Athanassiou A., Tirelli N.* // Macromolecules. 2021. V. 54. № 20. P. 9482.

УДК 541.64:542.952:539.2

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЗАТРАВОЧНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2023 г. О. Д. Якобсон^{а,*}, Е. М. Иванькова^а, Г. В. Ваганов^а,
Е. Л. Краснопеева^а, Н. Н. Шевченко^{а,**}

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

*e-mail: iakobson.olga@yandex.ru

**e-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Композитные частицы субмикронного размера со структурой ядро–оболочка были получены затравочной эмульсионной полимеризацией смеси различных акрилатов в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы. Диаметр, морфология, структура поверхности частиц, а также их способность к самосборке в тонкопленочные трехмерно упорядоченные структуры изучены методом растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, динамического светорассеяния. Показано, что в условиях эксперимента формируются частицы с толщиной оболочки 10–35 нм. Прослежено влияние состава оболочки (в частности, длины алкильной цепи акрилатных сомономеров) на морфологию и структуру поверхностного слоя полученных композитных частиц.

DOI: 10.31857/S2308113923700584, EDN: QNHAFM

ВВЕДЕНИЕ

Структурированные полимерные пленки на основе латексных частиц субмикронного размера находят широкое применение в различных областях науки и техники [1–3]. Одно из направлений исследований в данной области сосредоточено на использовании частиц на основе полистирола [4, 5]. При этом более перспективным направлением в области создания полимерных упорядоченных сенсорных метаматериалов является разработка методов синтеза частиц со структурой ядро–оболочка, где при сохранении механической стабильности ядра за счет варьирования природы полимера оболочки возможно придание дополнительных свойств образующимся композитным частицам (например, улучшенная пленкообразующая способность, изменение толщины оболочки под действием внешних факторов – pH, температура, давление и т.д., введение дополнительных функциональных групп в поверхностный слой композитных частиц) [6–12]. В настоящий момент уже показана перспективность применения полимерных частиц со структурой ядро–оболочка в медицине для адресной доставки лекарственных средств, биовизуализации, зондирования и использования в тканевой инженерии [12–14],

в качестве сенсоров [15–17], материалов для оптоэлектроники [18, 19].

Ряд указанных практических приложений основан на использовании структурированных полимерных пленок, представляющих собой фотонные кристаллы, которые формируются за счет самоорганизации полимерных частиц. Период решетки (структура) полимерных фотонных кристаллов может изменяться при воздействии вибрации, температуры, внешних химических агентов, состава окружающей среды и т.д. [4, 9–11, 15, 16, 20–24]. В этом случае подбор частиц оптимального состава и структуры с точки зрения реакции на внешнее воздействие, а также способности к надмолекулярной организации является важной задачей.

Эмульсионная затравочная полимеризация, когда мономер (или сомомеры) второй стадии полимеризуется в присутствии затравочных частиц, – наиболее распространенный метод получения частиц ядро–оболочка. Однако при использовании данного метода синтеза следует учитывать, что морфология получаемых частиц может быть достаточно различна, включая все разнообразие форм: ядро–оболочка [25], малиноподобная [26–28], многослойная [29, 30], же-

лудеобразная [31, 32], микродоменная [26], обратная ядро–оболочка [25] и частицы Януса [31], поэтому в ряде случаев требуется оптимизация условий синтеза с целью получения частиц заданной морфологии. С точки зрения формирования упорядоченных пленочных структур, перспективных в качестве сенсорных материалов, чувствительных к воздействию различных органических летучих растворителей, перспективным методом является направленный синтез частиц со структурой ядро–оболочка. Сформированная оболочка должна быть равномерной по толщине, однородной по всему объему, а также полученные частицы ядро–оболочка должны быть сферическими и характеризоваться минимальными значениями индекса полидисперсности.

Большинство полимеров, используемых для получения композитных частиц, термодинамически несовместимы. С точки зрения создания таких частиц перспективным представляется метод динамического набухания, состоящий в набухании ядер частиц в присутствии мономеров, образующих полимер оболочку, с последующим иницированием полимеризации в набухших частицах. М. Okubo с соавторами [33] применили данный метод для получения микронных частиц со структурой ядро–оболочка. В работах [7, 8, 25, 34, 35] показана возможность получения таким методом субмикронных частиц, ядро которых образовано полистиролом, а оболочка – акрилатными полимерами или сополимерами, однако сравнительного исследования влияния состава реакционной смеси и условий синтеза на морфологию получаемых частиц и структуру их поверхности при использовании различных акрилатов проведено не было. Один из ключевых факторов, оказывающих существенное влияние на морфологию частиц, – вязкость внутри набухших полимерно-мономерных частиц во время затравочной полимеризации, поэтому изменение состава смеси мономеров, формирующих оболочку, представляется привлекательным инструментом для формирования частиц с регулируемой структурой оболочки (толщина, однородность).

Ранее при исследовании метода последовательной эмульсионной полимеризации (без выделения ядер частиц) как способа формирования частиц ядро–оболочка нами было показано, что одним из факторов, определяющих возможность получения *монодисперсных* частиц ядро–оболочка, является состав ядра [36]. Плавный переход фаз между термодинамически несовместимыми полимерами ядра и оболочки, реализуемый за счет добавления одного и того же сомономера при синтезе как ядра, так и оболочки, обеспечивал формирование монодисперсных частиц ядро–оболочка, склонных к самоорганизации в трехмерные упорядоченные структуры. Кроме того, в предыдущих исследованиях [37, 38] было

показано, что введение в реакционную систему метакриловой кислоты в качестве функционального сомономера в концентрации, не превышающей 5 мас. %, приводит к тому, что только 30 мас. % данного сомономера входит в состав частиц ядра, при этом основная его часть локализована в поверхностном слое, что обеспечивает оптимальные условия для электростатической стабилизации частиц.

В настоящей работе получена серия частиц ядро–оболочка методом двустадийной эмульсионной полимеризации различных акрилатов с использованием затравки монодисперсного латекса на основе сополимера стирола и метилметакрилата (200 нм). Следует отметить, что в условиях эксперимента формирование оболочки проводили при капельном способе добавления мономеров второй стадии. При таком способе формирования оболочки предполагается, что в основном мономеры второй стадии полимеризуются в поверхностном слое набухших частиц ядер, а существование свободных капель мономера в дисперсионной среде минимальное, что обеспечивает сохранение монодисперсности образующимся латексным частицам и не приводит к формированию “бисерных” полимерных частиц. В задачу исследования также входило получение сферических частиц ядро–оболочка. Из литературы известно, что в случае, когда на второй стадии используется более гидрофильный мономер, образуются латексные частицы со структурой ядро–оболочка. В этой связи в работе ядрами служили частицы на основе гидрофобного полистирола, а оболочкой – гидрофильные акрилатные сополимеры. Проведена комплексная характеристика полученных полимерных латексов (диаметр частиц, индекс полидисперсности, морфология и структура поверхности, термомеханические свойства, способность к формированию фотонных кристаллов) в зависимости от состава оболочки. Сделано предположение, что гидрофильность акрилатных сомономеров существенно влияет на распределение областей нуклеации формирующихся цепей полиакрилатов в объеме реакционной системы и в затравочных ядрах, что определяет долю включенных в структуру композитных частиц акрилатных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, метакриловая кислота (МАК), метилметакрилат (ММА), этилакрилат, пропилакрилат, бутилакрилат и бутилметакрилат (БМА) (все производства “Sigma-Aldrich”, Германия), используемые в качестве мономеров для синтеза композитных частиц, перегоняли при пониженном давлении по стандартным методикам. В качестве сшивающего агента использовали диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) (“Sigma-Aldrich”,

Германия), который перед применением также перегоняли при пониженном давлении. Окислительно-восстановительная иницирующая система включала персульфат калия ($K_2S_2O_8$) (Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия), который очищали перекристаллизацией из воды, и тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) (“Sigma Aldrich”, Германия), который использовали без дополнительной очистки. Додецилсульфат натрия (“SERVA”, Германия), применяемый для эмульгирования акрилатных сомономеров, а также таблетированный гидроксид натрия (Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия) для приготовления раствора с целью регулирования pH реакционной системы использовали без дополнительной очистки. Для приготовления всех растворов и проведения полимеризации использовали деионизированную воду с проводимостью не более $0.12 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (система деионизации “ВОДОЛЕЙ-М”, Россия). Этанол, который служил соразтворителем, при введении в реакционную систему бутилметакрилата, был произведен Обществом с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия. Хлорид натрия (Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия) также использовали без дополнительной очистки.

Синтез композиционных частиц на основе полистирола и различных полиакрилатов проводили на предварительно сформированном ядре на основе тройного сополимера стирол–ММА–МАК с преобладающим содержанием стирола.

Общая методика синтеза частиц сополимера П(стирол–ММА–МАК), используемых в дальнейшем в качестве ядра композитных частиц ядро–оболочка, соответствует опубликованной в работе [38]. Синтез проводили в трехгорлой колбе вместимостью 100 мл, снабженной турбинной мешалкой (5000 об/мин), обратным холодильником и термометром, в атмосфере азота. Для поддержания постоянной температуры (75°C) использовали водяную баню. Радикальную безэмульгаторную эмульсионную полимеризацию стирола и метилметакрилата инициировали персульфатом калия (1.3 мас. % к сумме мономеров) в присутствии МАК (массовое соотношение стирол : ММА : МАК = 1.0 : 0.3 : 0.06). Дисперсионной средой служила деионизированная вода. Начальный pH реакционной смеси был равен 11.5. Полимеризация шла в течение 2 ч, после чего непрореагировавшие мономеры удаляли выпариванием при пониженном давлении (вакуумный роторный испаритель “Laborota 4011”, “Heidolph”, Германия), а олигомеры удаляли трехкратными последовательными циклами центрифугирования–редиспергирования частиц в бидистиллированной воде (центрифуга “Centrifuge 5804”, “Eppendorf”, Germany).

Очищенную дисперсию ядер частиц (5 мас. %) помещали в трехгорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную турбинной мешалкой (5000 об/мин), обратным холодильником и термометром и нагревали до 50°C на водяной бане. После выдерживания дисперсии частиц при заданной температуре (в течение 30 мин) вводили окислительно-восстановительную иницирующую систему $K_2S_2O_8$ –ТМЭД в массовом соотношении 1 : 1 (2 мас. % по отношению к мономерам, формирующим оболочку) и по каплям со скоростью 0.2 мл/мин добавляли смесь мономеров, образующих оболочку, и сшивающего агента (ДМЭГ в концентрации 1 мас. % к мономерам оболочки), эмульгированную в водном растворе додецилсульфата натрия (0.2 мас. % к мономерам оболочки). Состав мономеров оболочки во всех опытах включал ММА и второй акрилатный сомономер в массовом соотношении 1.0 : 2.5. Состав мономеров, формирующих оболочку композитных частиц, и их соотношения приведены в табл. 1. Прикапывание продолжали в течение 30 мин, после чего в реакционную систему добавляли вторую порцию окислительно-восстановительной иницирующей системы ($K_2S_2O_8$: ТМЭД в массовом соотношении 1 : 1). Для получения оболочки сравнимой толщины варьировали концентрацию окислительно-восстановительной иницирующей системы (табл. 1). Реакционную смесь выдерживали при нагревании не более 15 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры. Очищали дисперсию композитных частиц диализом (диализная мембрана OrDial D, MWCO 5000, “Orange Scientific”, Бельгия) против бидистиллированной воды или смеси этанол–вода.

Гидродинамический диаметр частиц методом динамического светорассеяния (ДСР) и их ζ -потенциал в 10^{-2} М водном растворе NaCl измеряли на анализаторе “Zetasizer Nano-ZS” (“Malvern”, Великобритания). Кроме того, размер частиц и морфологию их поверхности оценивали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ; микроскоп “SUPRA 55 VP”, Германия).

Химическую характеристику порошка полученных композитных частиц проводили с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с нарушенным полным внутренним отражением с использованием спектрометра “IRAffinity-1S” (“Shimadzu”, Япония). Все спектры зарегистрированы в диапазоне 400 – 2000 см^{-1} и представляют собой среднее значение 30 сканирований.

На основе синтезированных композитных частиц получили пленки, обладающие фотонно-кристаллическими свойствами. Для этого разбавленную дисперсию композитных частиц наносили на предварительно очищенную стеклянную подложку и медленно высушивали на воздухе. Электронные спектры поглощения пленок в ви-

Таблица 1. Условия получения композитных частиц с оболочкой на основе различных акрилатных сополимеров и их характеристики

Опыт, №	Акрилатный сомономер	S_{k2s208} на втором этапе синтеза (мас. % к Σ (мономеров оболочки))	Растворимость акрилатного сомономера в воде, г/100 мл (20°C)*	Массовое соотношение Σ (мономеров ядра): Σ (мономеров оболочки)	D , нм (ДРС)	Дисперсность D	ξ -потенциал, мВ	Краевой угол смачивания, град	$S_{1730/1493}$	λ_{\max} , нм
Ядро	–	–	–	–	200	0.01	–76	84	3.1	440
1	Этилакрилат	1	1.5	35/65	260	0.03	–53	68	35.6	536
2	Бутилакрилат	2	0.14	35/65	250	0.04	–67	81	18.8	517
3	БМА**	3	0.08	35/65	270	0.05	–73	77	17.6	565
4	Пропилакрилат	2	0.04	35/65	260	0.01	–61	71	16.0	525

*Согласно базе данных PubChem [40]

**При полимеризации данной системы смесь мономеров вводили в водно-этанольной среде (вода : этанол = 1 : 1, по объему).

димом и ближнем ИК-диапазонах (400–900 нм) регистрировали на двухлучевом спектрофотометре “UV-1900i” (“Shimadzu”, Япония). Спектры нормировали по интенсивности максимума пика с учетом рассеяния базовой линии с помощью встроенных функций программы Origin 9.0.

Термогравиметический анализ выполняли с использованием прибора “TG 209 F1 Libra”, “Netzsch” (Германия) на образцах композитных частиц и частиц, использованных в качестве затравочного ядра, в виде сухого порошка. Начальную температуру термического разложения определяли по методу Марша. Измерения образцов проводили в диапазоне 25–650°C со скоростью нагревания 10 град/мин.

Краевой угол смачивания находили при комнатной температуре при использовании системы измерения краевого угла DSA4 фирмы “Krus” (Германия). На пленку композитных частиц на предметном стекле наносили каплю дистиллированной воды объемом 15 мкл. Фотофиксацию выполняли с помощью камеры прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в качестве затравочного ядра для синтеза частиц ядро–оболочка использовали частицы на основе тройного сополимера П(стирол–ММА–МАК) (массовое соотношение 1.0 : 0.3 : 0.06) (200 нм). Такой состав ядра был обусловлен требованием монодисперсности как ядра, так и формируемых частиц ядро–оболочка,

необходимой для обеспечения бездефектности самосборки полимерных частиц в трехмерно упорядоченные периодические структуры. Введение МАК способствует формированию монодисперсных частиц [38], в поверхностном слое которых локализовано достаточное количество звеньев МАК, обеспечивающих эффективную электростатическую стабилизацию частиц ядра, а ММА, входящий в состав мономерной смеси как ядра, так и оболочки, обеспечивает более плавный переход фаз между термодинамически несовместимыми полимерами ядра и оболочки и способствует формированию монодисперсных частиц ядро–оболочка [36]. При этом следует отметить, что основную долю в мономерной смеси при формировании ядра составляет стирол (более 70 мас. %), что обеспечивает достаточную жесткость ядра, которая может потребоваться в случае последующего использования синтезированных частиц ядро–оболочка в качестве элементов стимул-чувствительных пленок.

Для получения частиц со структурой ядро–оболочка со сравнимой толщиной оболочки были оптимизированы условия затравочной эмульсионной полимеризации, в частности соотношение компонентов ядра и оболочки и способ введения акрилатных сомономеров оболочки в реакционную среду. Было установлено, что при использовании массового соотношения Σ (мономеров ядра) : Σ (мономеров оболочки), равного 50 : 50, формируются частицы с оболочкой, не превышающей 15 нм, при этом для бутилметакрилата даже

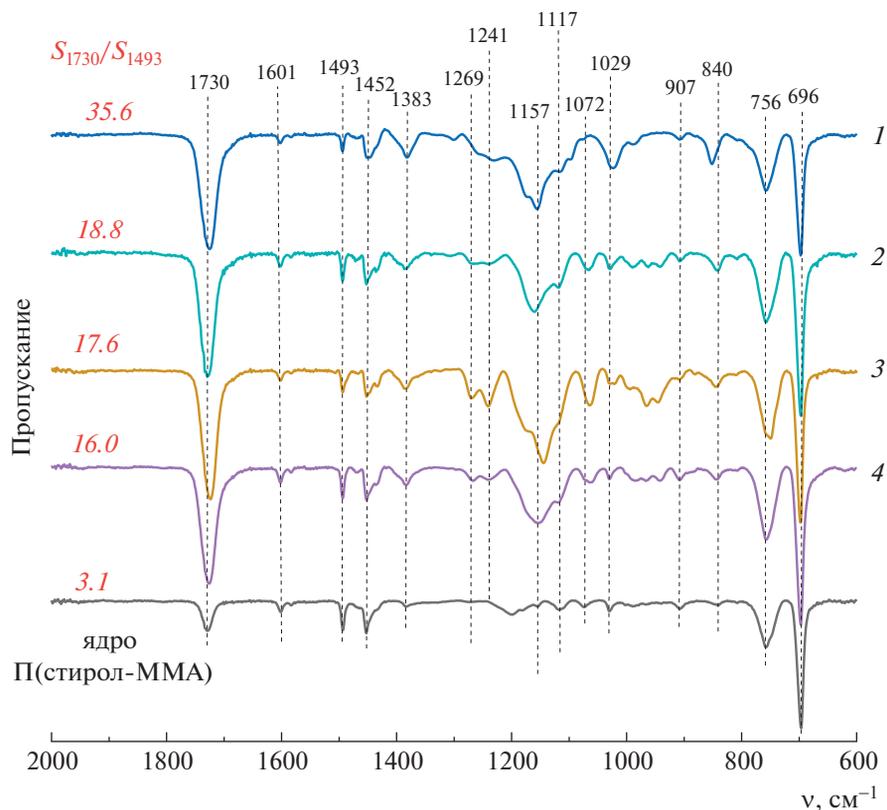


Рис. 1. ИК-спектры порошков композитных частиц с оболочкой на основе полиакрилатов П(ММА–этилакрилат) (1), П(ММА–бутилакрилат) (2), П(ММА–БМА) (3) и П(ММА–пропилакрилат) (4). Значения, указанные черным цветом, отражают положения соответствующих пиков пропускания; красным цветом – отношение площадей пиков при 1730 и 1493 см^{-1} . Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

при увеличении содержания мономеров оболочки до 65 мас. % ее толщина оказывается не выше 10 нм (см. Дополнительные материалы, табл. 1А). В связи с этим в состав реакционной смеси акрилатных сомономеров в случае бутилметакрилата был введен этанол в концентрации 50 об. %.

Кроме того, в ходе предварительных исследований было показано, что в условиях эксперимента формирование оболочки происходит только в процессе предварительного нагревания ядер частиц до температуры 50°C и последующего капельного добавления мономеров второй стадии в течение 30 мин. Как оказалось, одновременное добавление всего объема мономеров к ядру частиц, последующее их выдерживание в течение 2 ч с целью набухания и проведение как термической полимеризации, так и полимеризации при комнатной температуре в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы не позволило сформировать частицы ядро–оболочка. Таким образом, в процессе затравочной эмульсионной полимеризации реализуются условия, когда формирование полиакрилатной оболочки на термодинамически несовместимом

полистирольном ядре возможно при капельном введении мономеров второй стадии.

После оптимизации условий синтеза были успешно получены композитные частицы с ядром на основе сополимера П(стирол–ММА–МАК) диаметром 200 нм и оболочкой на основе сополимеров различных акрилатов толщиной 25–35 нм.

Методом ИК-спектроскопии исследована химическая структура полученных композитных частиц (рис. 1, Дополнительные материалы, рис. 1А).

На ИК-спектрах частиц, используемых в качестве ядра, имеются характерные полосы поглощения полистирола, а именно валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца при 1601, 1493 и 1452 см^{-1} , плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ (1072 и 1029 см^{-1}), внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ (840 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ кольца (696 см^{-1}). Успешное вхождение полиметилметакрилата в структуру ядра подтверждается наличием характерного пика валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ акрилатных групп при 1730 см^{-1} [39].

При сравнении ИК-спектра полученных композитных частиц с ИК-спектром частиц, исполь-

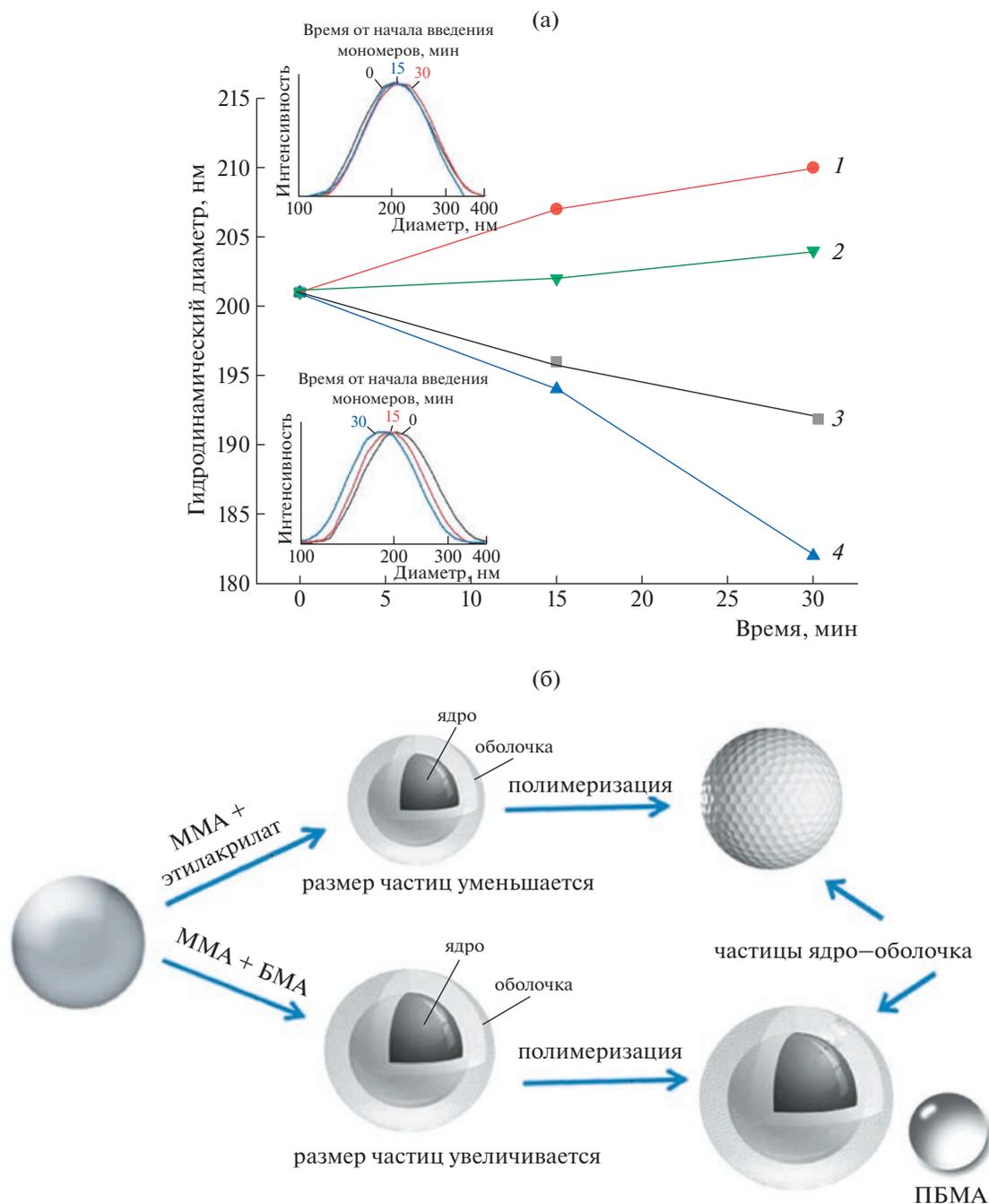


Рис. 2. Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе добавления смеси акрилатных мономеров, формирующих оболочку: ММА–БМА (1), ММА–пропилакрилат (2), ММА–бутилакрилат (3), ММА–этилакрилат (4) (а) и схема синтеза частиц ядро–оболочка (б).

зуемых в качестве ядра, можно отметить увеличение интенсивности и относительной площади пика валентных колебаний С=О акрилатных групп ($S_{1730/1493}$). При этом отношение площадей характеристического пика акрилатных мономеров (1730 см^{-1}) к площади характерного пика полистирола (1493 см^{-1}) зависит от состава смеси сомономеров, формирующих оболочку частицы.

Следует отметить, что доля включенных в композитные частицы полиакрилатов коррелирует с растворимостью соответствующих мономеров в воде (гидрофильностью мономера): этилакрилат – 1.5%, бутилакрилат – 0.14%, БМА – 0.08%, пропилакрилат – 0.04% (табл. 1, согласно базе данных PubChem [40]). Такая связь не является неожиданной с учетом того, что полимеризация

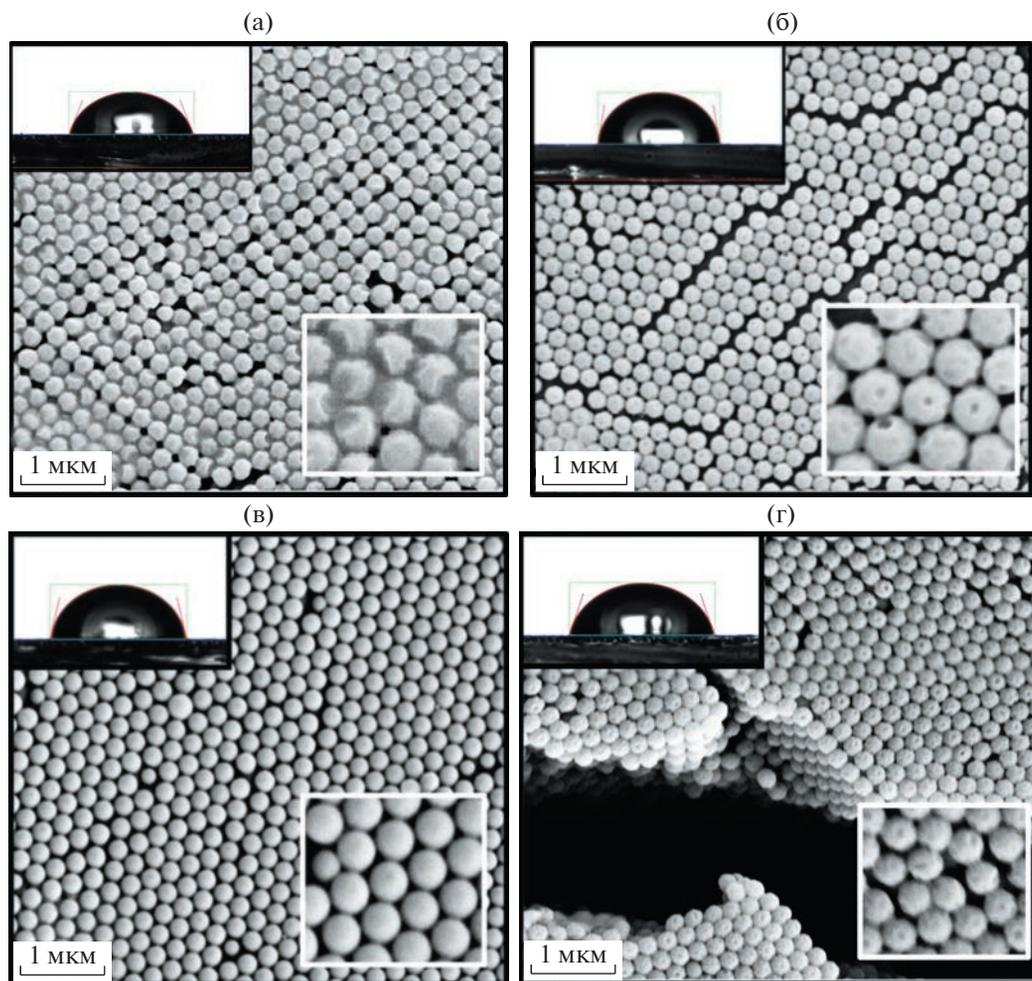


Рис. 3. Изображения РЭМ пленок композитных частиц с оболочкой на основе сополимеров П(ММА–этилакрилат) (а), П(ММА–бутилакрилат) (б), П(ММА–БМА) (в), П(ММА–пропилакрилат) (г). На вставке – фотография капли дистиллированной воды на пленках композитных частиц при измерении краевого угла смачивания (сверху) и увеличенная часть изображения РЭМ (снизу).

идет в поверхностном слое полимерно-мономерных частиц, стабилизированных ПАВ.

В заданных условиях синтеза были получены частицы со сравнимой толщиной оболочки (в диапазоне 25–35 нм, табл. 1); данные значения получены из сравнения размера затравочных ядер частиц и конечных частиц ядро–оболочка. Учитывая высокие значения относительной площади пика колебаний связей акрилатных групп ($S_{1730/1493}$), можно предположить, что в случае использования этилакрилата формируются частицы с большей толщиной оболочки. Данное предположение может быть объяснено с точки зрения поджатия полимерных цепей локализованных в ядре частиц при адсорбции в поверхностном слое термодинамически несовместимых молекул гидрофильного мономера этилакрилата. Действительно, в процессе добавления смеси мономеров к дисперсии частиц ядра уменьшается

гидродинамический диаметр затравочных ядер частиц (рис. 2а). Гидрофильный мономер этилакрилат полимеризуется в поверхностном слое затравочных частиц, при этом равномерность образующейся оболочки обеспечивают звенья сшивающего агента (рис. 2б). Дополнительно было установлено, что процесс роста оболочки не происходит в отсутствие ПАВ, что предполагает его определяющую роль в этом процессе.

Вероятно, такая же картина полимеризации наблюдается для другого акрилатного сомомера бутилакрилата, в ходе добавления которого также наблюдается уменьшение гидродинамического диаметра частиц.

Напротив, для частиц с оболочкой на основе сополимера ММА и БМА, для которых доля включенных акрилатных мономеров является одной из самых низких, полимеризация акрилатных сомономеров, по-видимому, начинается без

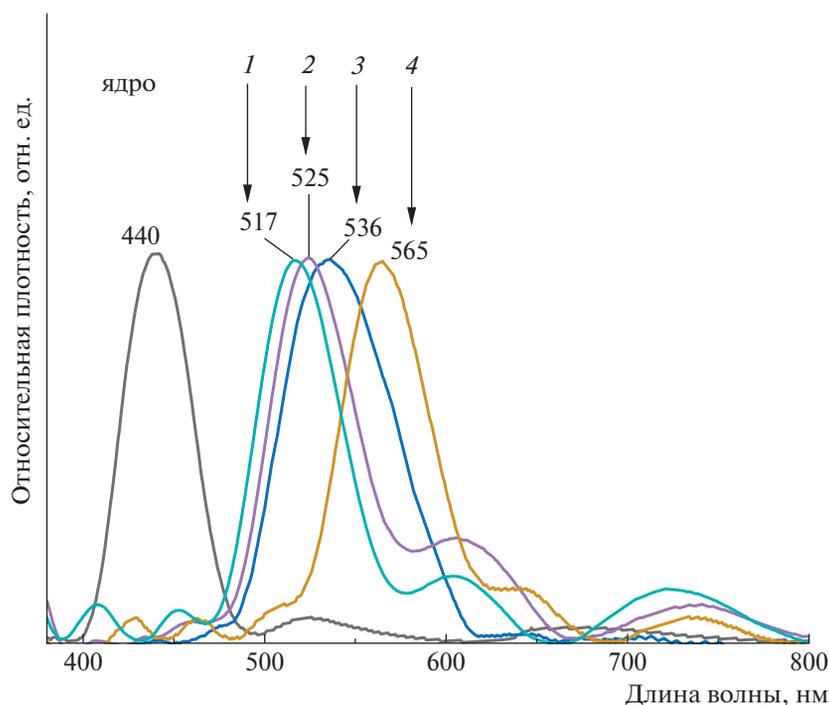


Рис. 4. Оптические спектры поглощения пленок на основе композитных частиц и исходных частиц ядра. Сомономер оболочки: 1 – бутилакрилат, 2 – пропилакрилат, 3 – этилакрилат, 4 – БМА.

поджимания гидрофобных цепей ядра, о чем свидетельствует увеличение гидродинамического диаметра частиц в процессе добавления мономеров (рис. 2).

Как показывают изображения РЭМ (рис. 3), полученные композитные частицы имеют сферическую или близкую к сферической форму. Учитывая, что затравочное ядро также имело сферическую форму (Дополнительные материалы, рис. 2А), прирост диаметра частиц относительно исходного диаметра затравочного ядра указывает на успешное формирование частиц структуры ядро–оболочка.

О термодинамической несовместимости полимера ядра и оболочки свидетельствуют результаты исследования поверхности полученных композитных частиц методом РЭМ. Видно, что во всех случаях, кроме использования в качестве сомономера бутилметакрилата, частицы характеризуются неравномерной структурой поверхности (рис. 3; Дополнительные материалы, рис. 3А). При этом “вмятины”, вероятно, формируются за счет термодинамического разделения полимеров оболочки и ядра. Также следует отметить, что частицы с неравномерной структурой поверхности образуются на основе сополимеров, температура стеклования которых ниже комнатной. Данные результаты согласуются с выводами Моргана [41], который показал, что образование сплошной оболочки на латексных частицах на основе поли-

меров с различными температурами стеклования возможно в случае, когда толщина оболочки равна половине радиуса затравочной частицы. В нашем случае для формирования сплошной оболочки на основе этилакрилата и бутилакрилата толщина оболочки должна составлять 50 нм.

Частицы с аналогичной структурой поверхности были получены авторами работы [34], при этом ядро было образовано полистиролом, а оболочка полибутилакрилатом. Авторы связали образование “вмятин” на поверхности с поджиманием цепей полибутилакрилата, набухших бутилакрилатом, по мере увеличения конверсии последнего в результате обогащения поверхности частиц адсорбированными молекулами бутилакрилата.

В отличие от работы [7], где при исследовании затравочной полимеризации бутилакрилата на ядрах частиц полистирола авторы предположили одновременное протекание полимеризации как в объеме реакционной системы с формированием новых мелких частиц, образованных только полимером оболочки, так и на ядрах полистирола, набухших растущими цепями полимера оболочки, в нашем случае следует полагать, что полимеризация протекает преимущественно на поверхности и в поверхностном слое ядер, что подтверждается достаточно узким распределением частиц по размерам.

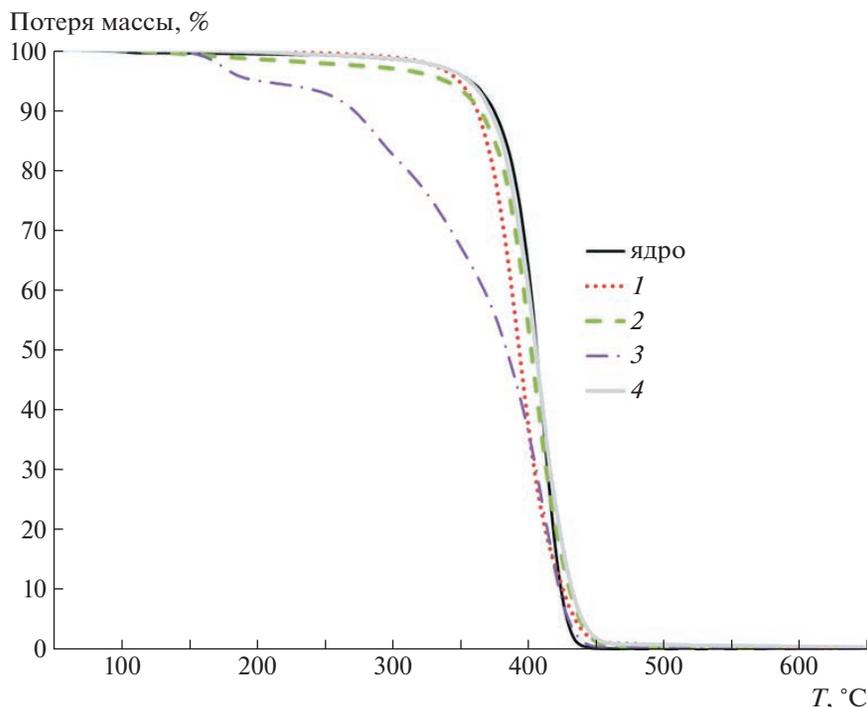


Рис. 5. Термограммы образцов композитных частиц и частиц ядра. Сомономер оболочки: 1 – этилакрилат, 2 – пропилакрилат, 3 – БМА, 4 – бутилакрилат.

Напротив, хотя частицы с оболочкой на основе сополимера ММА–БМА характеризовались наиболее гладкой поверхностью, на изображениях РЭМ видна значительная полидисперсность полученных частиц, в частности, присутствует значительное количество частиц, диаметр которых значительно ниже диаметра используемых затравочных ядер (рис. 3в). Этот результат согласуется с данными, полученными методом ДРС (табл. 1) и позволяет предполагать протекание процесса полимеризации и вне затравочных ядер с образованием мелких (диаметром менее диаметра затравочного ядра) частиц ПБМА в результате гомогенной нуклеации. Аналогичное одновременное протекание полимеризации акрилатов как в объеме реакционной системы, так и на/в затравочных ядрах наблюдали в работе [7]. Более высокая температура стеклования полибутилме-

такрилата, по-видимому, способствует образованию частиц с более равномерной поверхностью.

Таким образом, путем варьирования состава мономеров, формирующих оболочку, возможно регулирование морфологии поверхности частиц со структурой ядро–оболочка.

На основе полученных композитных частиц были сформированы тонкие пленки на стеклянной подложке. Измерения краевого угла смачивания (рис. 3, верхняя вставка, табл. 1) показали, что поверхность всех пленок на основе композитных частиц является более гидрофильной, чем поверхность пленок, сформированных на основе ядер частиц, при этом для более гидрофильных поверхностей пленок значения ξ -потенциала были выше (табл. 1). Следует отметить, что гидрофобность (увеличение краевого угла смачивания) возрастает с увеличением длины алкильной

Таблица 2. Термические характеристики полиакрилатов и композитных частиц

Акрилатный сомономер, формирующий оболочку	Температура стеклования полиакрилата, °С (согласно базе данных [42])	Температура начала потери массы композитных частиц (анализ по Маршу), °С
БМА	21	356
Этилакрилат	–23	361
Пропилакрилат	–42	375
Бутилакрилат	–53	379

цепи акрилатного сомономера, используемого для формирования оболочки.

Все полученные композитные частицы обладали способностью к самосборке в трехмерные упорядоченные тонкопленочные структуры, демонстрирующие фотонно-кристаллические свойства (рис. 4; Дополнительные материалы, рис. 4А). На рис. 4 показаны оптические спектры пленок, приготовленных из дисперсий композитных частиц, в видимом и ближнем ИК-диапазонах.

Видно, что пленки на основе композитных частиц имеют интенсивную полосу поглощения в области видимого света с $\lambda_{\text{макс}}$, сдвинутой bathochromно примерно на 80–125 нм по сравнению с исходной полосой поглощения пленки на основе ядер частиц. Это четко указывает на структуру ядро–оболочка полученных частиц.

Был проведен термогравиметрический анализ образцов композитных частиц и частиц ядра (рис. 5).

Анализ образцов композитных частиц и частиц ядра показал, что температура начала потери массы коррелирует с температурами стеклования полимеров, входящих в состав оболочки (табл. 2). При этом разложение образца, содержащего ПБМА в составе оболочки, проходит в несколько стадий, что согласуется с данными РЭМ и подтверждает наличие нескольких типов частиц в данной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе разработана методика синтеза монодисперсных полимерных композитных частиц структуры ядро–оболочка, способных образовывать пленки, демонстрирующие фотонно-кристаллические свойства. Комплексом методов исследования (ДСР, ИК-спектроскопия, РЭМ) установлено, что полимеризация более гидрофильных акрилатных мономеров протекает с поджиманием полимерных цепей, локализованных в ядре частиц, при адсорбции в поверхностном слое термодинамически несовместимых молекул мономера оболочки, а процесс полимеризации вне затравочных ядер практически не реализуется. Использование различных полиакрилатов для формирования оболочки позволяет не только изменять гидрофобность пленок на основе таких частиц, но и регулировать структуру поверхности частиц ядро–оболочка, при этом формирование частиц с гладкой структурой поверхности возможно только при использовании полиакрилатов с высокой температурой стеклования. Однако в последнем случае данные РЭМ и ТГА свидетельствуют о наличии нескольких типов частиц в системе, в том числе образованных только сополимером оболочки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00501).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevchenko N.N., Shabsel's B.M., Iurasova D.I., Skurkis Yu.O.* // *Polymer Science C*. 2022. V. 64. № 2. P. 245.
2. *Habibi P., Moradi G., Moradi A., Golbabaie F.* // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2021. V. 16. P. 100504.
3. *Takeoka Y.* // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 38. P. 6059.
4. *Burratti L., De Matteis F., Casalboni M., Francini R., Pizzoferrato R., Proposito P.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 274.
5. *Sinitskii A.S., Khokhlov P.E., Abramova V.V., Laptinskaya T.V., Tretyakov Y.D.* // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. № 1. P. 4.
6. *Černáková L., Chrástová V., Volfová P.* // *J. Macromol. Sci. A*. 2005. V. 42. № 4. P. 427.
7. *Rios L., Hidalgo M., Cavaille J.Y., Guillot J., Guyot A., Pichot C.* // *Colloid Polym. Sci.* 1991. V. 269. № 8. P. 812.
8. *Okubo M., Ahmad H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. № 15. P. 3147.
9. *Chen Y., Gautrot J.E., Zhu X.X.* // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 3. P. 1047.
10. *Ramli R.A., Laftah W.A., Hashim S.* // *RSC Adv*. 2013. V. 3. № 36. P. 15543.
11. *Viel B., Ruhl T., Hellmann G.P.* // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 23. P. 5673.
12. *Goulis P., Kartsonakis I.A., Charitidis C.A.* // *Fibers*. 2020. V. 8. № 11. P. 71.
13. *Chatterjee K., Sarkar S., Rao J.K., Paria S.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 209. P. 8.
14. *Jenjob R., Phakkeeree T., Crespy D.* // *Biomater. Sci.* 2020. V. 8. № 10. P. 2756.
15. *Wu P., Shen X., Schäfer C.G., Pan J., Guo J., Wang C.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 42. P. 20015.
16. *Thomas M.M., Chandran P.R., Vipin V.V., Mohamed A.P., Kingshott P., Pillai S.* // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 158. P. 104779.
17. *Shevchenko N., Pankova G., Laishevskina S., Iakobson O., Koshkin A., Shabsels B.* // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 562. P. 310.
18. *Han M.G., Sperry J., Gupta A., Huebner C.F., Ingram S.T., Foulger S.H.* // *J Mater Chem.* 2007. V. 17. № 14. P. 1347.
19. *Li H., Wu P., Zhao G., Guo J., Wang C.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 584. P. 145.
20. *Tang W., Chen C.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 3. P. 625.
21. *Fan J., Qiu L., Qiao Y., Xue M., Dong X., Meng Z.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9. P. 665119.
22. *Furumi S.* // *Polym. J.* 2013. V. 45. № 6. P. 579.
23. *Rosetta G., An T., Zhao Q., Baumberg J.J., Tomes J.J., Gunn M.D., Finlayson C.E.* // *Opt. Express*. 2020. V. 28. № 24. P. 36219.
24. *Ito T., Katsura C., Sugimoto H., Nakanishi E., Inomata K.* // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 45. P. 13951.

25. *Kirsch S., Doerk A., Bartsch E., Sillescu H., Landfester K., Spiess H.W., Maechtle W.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 14. P. 4508.
26. *Okubo M., Katsuta Y., Matsumoto T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1980. V. 18. № 7. P. 481.
27. *Tian L., Li X., Zhao P., Chen X., Ali Z., Ali N., Zhang B., Zhang H., Zhang Q.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 20. P. 7592.
28. *Pusch J., Van Herk A.M.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 16. P. 6909.
29. *Suzuki D., Yamagata T., Murai M.* // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 33. P. 10579.
30. *Mu Y., Qiu T., Li X., Guan Y., Zhang S., Li X.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 8. P. 4968.
31. *Li C., Wu Z., He Y.-F., Song P.-F., Zhai W., Wang R.-M.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 426. P. 39.
32. *Misra A., Urban M.W.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 2. P. 119
33. *Okubo M., Yamashita T.* // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 276. № 2. P. 103.
34. *Kim S.H., Son W.K., Kim Y.J., Kang E.-G., Kim D.-W., Park C.W., Kim W.-G., Kim H.-J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 3. P. 595.
35. *Okubo M., Fujiwara T., Yamaguchi A.* // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 276. № 2. P. 186–189.
36. *Iakobson O., Ivan'kova E., Natalia Shevchenko* // *Langmuir*. 2023. V. 39. № 28. P. 9952.
37. *Shevchenko N.N., Shabsels B.M., Men'shikova A.Yu., Pankova G.A., Smyslov R.Yu., Saprykina N.N., Sel'kin A.V., Ukleev T.A.* // *Nanotechnol. Russ.* 2012. V. 7. № 3–4. P. 188.
38. *Men'shikova A.Yu., Bilibin A.Yu., Shevchenko N.N., Shabsel's B.M., Evseeva T.G., Bazhenova A.G., Sel'kin A.V.* // *Polymer Science A.* 2006. V. 48. № 9. P. 910.
39. *Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C.* *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. New York: Wiley, 1991.
40. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
41. *Morgan L.W.* // *J. App. Polym. Sci.* 1982. V. 27. № 6. P. 2033.
42. <https://polymerdatabase.com/polymers.html>

УДК 541.64:544.18:544.43

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ, МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ И ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

© 2023 г. М. В. Забалов^{а,*}, М. А. Левина^а, В. Г. Крашенинников^а, Р. П. Тигер^а

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

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

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Изучено влияние индуктивного эффекта заместителей и протонодонорной ОН-группы в замещенных циклокарбонатах с разной длиной алкильной цепи на активационные барьеры реакции их аминолитиза, лежащей в основе процесса уретанообразования без участия изоцианатов. Учет молекул растворителя позволил дать количественную интерпретацию закономерностей процесса. Для ряда мономеров исследована кинетика модельной реакции аминолитиза в растворе ДМСО.

DOI: 10.31857/S2308113923700511, EDN: QORWFU

ВВЕДЕНИЕ

Процесс производства полиуретанов из гидроксилсодержащих олигомеров и изоцианатов в экологическом отношении далеко небезупречен. Это связано с высокой токсичностью как самих изоцианатов, так и их производства, которое осуществляется путем фосгенирования первичных аминов [1]. По этой причине в последнее время весьма актуальны исследования по разработке альтернативных способов бесфосгенного синтеза изоцианатов, а также производство самих полиуретанов без использования изоцианатов [2–20]. Наиболее перспективным путем синтеза новых уретанов является реакция первичных аминов с циклокарбонатами.

Олигомеры с концевыми циклокарбонатными группами обычно получают из эпоксидных или гидроксилсодержащих предшественников. Для зеленой химии полиуретанов важно также, что подобные олигомеры можно получать из возобновляемого растительного сырья [14, 18–20].

Для практического использования данной реакции необходимо установить факторы, влияющие на реакционную способность циклокарбонатных групп в мономере в зависимости от их строения. Нами ранее было установлено, что на реакционную способность, с одной стороны, влияет индуктивный эффект заместителя при циклокарбонатной группе (заместители, обладающие отрицательным индуктивным эффектом, ускоряют реакцию) [21]. С другой стороны, наличие в молекуле или в среде протекания реакции протонодонорных групп приводит к еще большему снижению энергии активации и ускорению процесса. Доноры протонов могут или сольватировать реакционный центр, компенсируя избыточную электронную плотность на гетероатомах реакционного центра, или встраиваться в цикл переноса протона от амина к алкоксигруппе; последнее особенно эффективно для ускорения реакции [22–29].

Настоящая работа посвящена сравнительному изучению реакционной способности циклокарбонатных групп в соединениях, моделирующих новые олигомеры для синтеза полиуретанов. Пу-

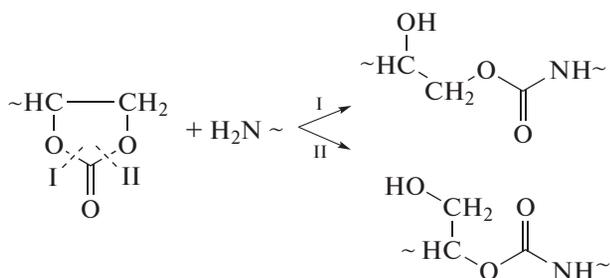


Схема 1

тем квантово-химических расчетов исследовано влияние как индуктивного эффекта типичных заместителей, так и протонодонорной ОН-группы в циклокарбонатах с различной длиной алкильной цепи в гидроксильном заместителе в модельных реакциях с метиламином. Для ряда мономеров исследованы кинетические закономерности соответствующих реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и методика эксперимента

В работе использовали этиленкарбонат, содержащий 99.9% основного вещества (**1**), 4-(2-этилгексилосиметил)циклокарбонат (**2**) [21], 4-(гидроксиметил)-1,3-диоксолан-2-он, 90% (**3**) (“ACROS”), 4-этил-1,3-диоксолан-2-он, 98% (**4**) (“ACROS”).

Циклокарбонаты 1–4 не подвергали дополнительной очистке, как и *n*-бутиламин, и растворитель ДМСО (оба “Sigma-Aldrich”).

Кинетические измерения проводили в ДМСО методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе “FTIR Tensor 27” (“Bruker”, Германия) по изменению во времени оптических плотностей на частотах валентных колебаний карбонильных групп исходных циклокарбонатов (1794–1803 см⁻¹). Методика эксперимента подробно описана в нашей работе [23] на примере аминолиза соединения **1**. Измерения осуществляли при температуре 55 ± 0.1 °С в термостатируемых кюветах из CaF₂ постоянной толщины 0.1 или 0.4 мм. При концентрации циклокарбонатных групп (1.5–5.0) × 10⁻² моль/л в избытке амина в интервале 0.2–0.7 моль/л реакция протекала по псевдопервому порядку до превращения 95–100%. В этих условиях наблюдаемая константа скорости первого порядка не зависела от исходного содержания циклокарбоната в растворе. Реакции с участием соединений 2–4 были заметно медленней, чем реакция с участием этиленкарбоната **1**.

Методика квантово-химических расчетов

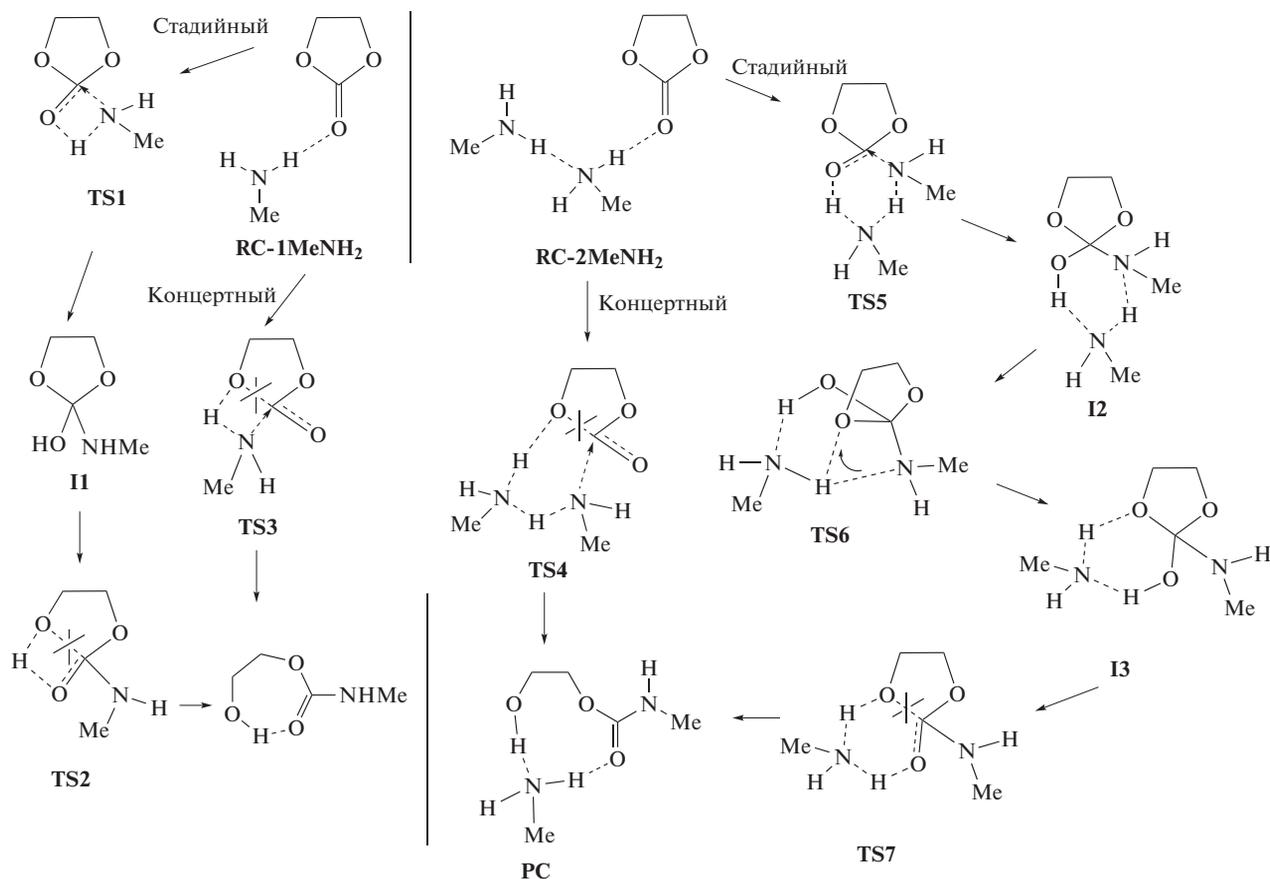
Квантово-химические расчеты выполняли в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием неэмпирически обобщенного градиентного приближения и функционала PBE [30, 31] в базисе TZ2P и программы PRIRODA [32, 33]. Оптимизацию геометрии с целью поиска минимума энергии проводили для интермедиатов (I), предреакционных комплексов (RC) и комплексов продуктов (PC), для переходных состояний (TS) выполняли поиск седловых точек. Характер найденных стационарных точек (минимум или седловая точка на поверхности потенциальной энергии определяли вычислением собственных значений матрицы вторых производных энергии по координатам ядер. Соответствие пе-

реходных состояний исследуемому превращению проверяли расчетом координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC). Поскольку различия в энергиях конформеров могут превышать энергии активации отдельных стадий, необходимо проводить расчет активационных барьеров реакций для структур с минимальной энергией [28, 34]. Чтобы найти структуры с минимальной энергией, для всех рассчитанных в работе переходных состояний и устойчивых соединений проводили конформационный анализ. Приводимые в статье значения свободной энергии Гиббса (в ккал/моль) представляют собой сумму электронной энергии, тепловых поправок (298 К) и дисперсионных поправок (PBE-D4) [35–37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аминолиз циклокарбонатов протекает по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина [38, 39]. При этом для каждого из каналов возможна реакция как по концертному, так и по стадийному механизмам. В переходных состояниях концертного механизма (TS3, TS4 на схеме 2) присоединение амина, раскрытие цикла и перенос протона осуществляется за один акт. Если реакция идет по стадийному механизму, сначала к карбонильной группе циклокарбоната присоединяется молекула амина с переносом протона на карбонильный атом O (TS1, TS5) и образованием аминспирта, затем происходит раскрытие карбонатного цикла (TS2, TS7). При участии в реакции двух молекул амина необходима еще дополнительная стадия перегруппировки шестичленного цикла в интермедиате I2 для образования интермедиата I3 с расположением водородных связей, необходимым для дальнейшего протекания реакции [38, 39].

Механизм еще более усложняется при учете молекул растворителя, таких как метанол [23, 25, 28] и ДМСО [26], а также при участии в реакции молекул катализатора, таких как уксусная кислота [22] и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децен-5 [24, 26, 40]. Возрастает стабильность интермедиатов и выделяются дополнительные стадии, например стадия переноса протона. Концертный механизм становится по сути стадийным, из-за стабилизации системы оказывается устойчивым интермедиат присоединения молекулы амина к карбонильной группе. Раскрытие цикла в таком случае протекает уже как вторая или третья стадия, если еще выделяется отдельная стадия переноса протона. Образование тех или иных переходных состояний и интермедиатов зависит от факторов стабилизации структур и может быть разным даже для реакции одного соединения в зависимости от выгодности конформаций соответствующих структур.



Для сравнительных целей часто не требуется исследовать весь механизм для каждого соединения. Ситуация с активационными барьерами такова, что реакция в основном должна протекать по механизму с участием двух молекул амина [38, 39]. Это подтверждается как ранее полученными [21–27, 41], так и представленными далее кинетическими и расчетными данными.

Зависимости наблюдаемой константы скорости $k_{\text{набл}}$ псевдопервого порядка реакций циклокарбонатов 1–4 с *n*-бутиламином от концентрации амина $[\text{BuNH}_2]$, представленные на рис. 1, описываются уравнением

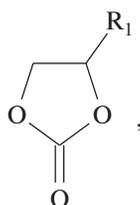
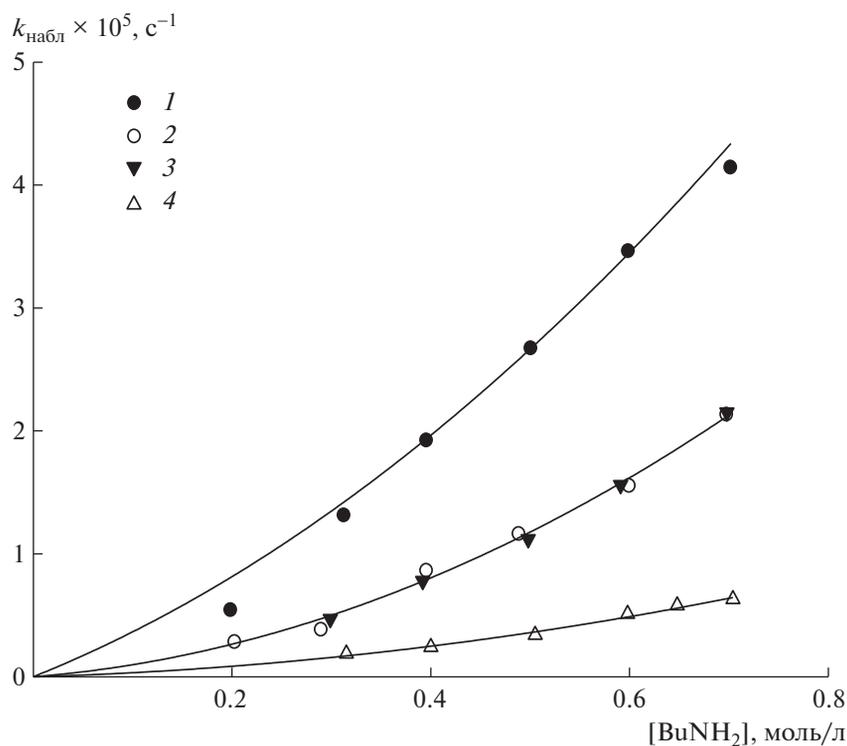
$$k_{\text{набл}} = k_1 [\text{BuNH}_2] + k_2 [\text{BuNH}_2]^2$$

со среднеквадратичным отклонением $R^2 = 0.99$. Коэффициенты k_1 и k_2 представляют собой эффективные константы скорости реакции второго порядка с участием одной и двух молекул (или димера) амина соответственно. Их значения в ДМСО при 55°C для изученных циклокарбонатов $k_1 \times 10^5$ составляют 2.8 (1), 0.61 (2), 0.44 (3), 0.24 л/моль с (4) и $k_2 \times 10^5 = 4.6$ (1), 3.5 (2), 3.7 (3), 0.97 л²/моль² с (4) соответственно.

Константа скорости реакции с участием двух молекул амина всегда значительно выше, чем ре-

акции с одной молекулой, даже при низких концентрациях амина. Согласно полученным данным, скорости реакций циклокарбонатов с гидроксиметильным и 2-этилгексилосиметильным заместителями примерно одинаковы, что означает отсутствие каталитического содействия ОН-группы в процессе при наличии короткой алкильной цепочки.

Для изучения влияния заместителей на активационные барьеры реакции в настоящей работе мы ограничились рассмотрением только concerted пути реакции аминолитического гидролиза с участием двух молекул амина. Профили поверхностей свободной энергии для реакций аминолитического гидролиза ряда характерных представителей замещенных циклокарбонатов, включающих как заместители с индуктивным эффектом, так и протонодонорные заместители, приведены на рис. 2. Реакция этиленкарбоната с гидроксипропильным заместителем представлена отдельно на рис. 3, поскольку в отличие от соединений с другими заместителями протекает через три стадии (присоединение амина – TS8, перенос протона – TS9, раскрытие циклокарбонатного цикла – TS10). Встраивание гидроксильной группы в цикл переноса протона приводит к стабилизации промежуточных интер-



где R1 = H (1), 2-этилгексил-оксиметил (2), CH₂OH (3) и Et (4).

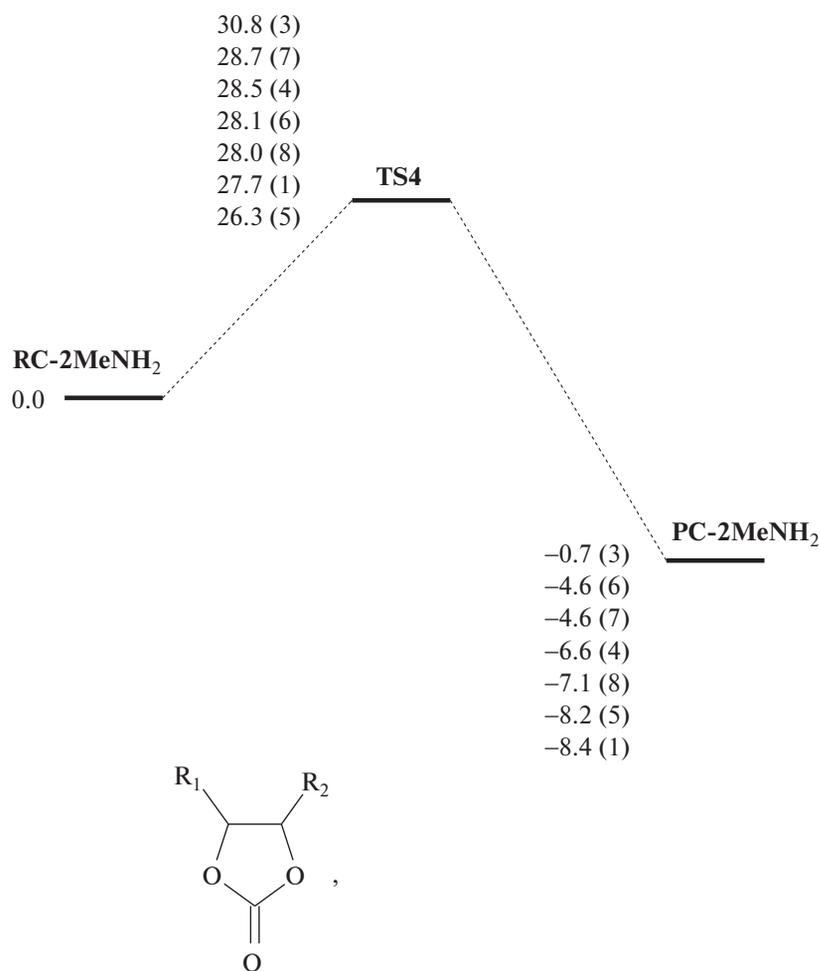
Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости $k_{\text{набл}}$ реакции циклокарбонатсодержащих соединений 1–4 с *n*-бутиламином в ДМСО от концентрации амина. $T = 55^\circ\text{C}$.

медиаторов и общему снижению активационных барьеров реакции.

Из полученных данных следует, что наиболее эффективное участие гидроксильной группы в катализе процесса переноса протона от амина к алкоксигруппе возможно только при длине алкильной цепи в три атома углерода, так как в данном случае образуется ненапряженный 8-членный цикл переноса протона, стабилизирующий структуры TS8-TS10 (рис. 3). В системе с гидрокси-этильным заместителем (6 на рис. 2) образуется напряженный 8-членный цикл переноса протона, который не дает выигрыша в энергии (структура TS4(6a) приведена на рис. 4, $\Delta G = 28.6$ ккал/моль). Энергия такой структуры практически равна энергии структуры переходного состояния с участием двух молекул амина в процессе переноса протона со слабой сольватацией

гидроксильной группой алкоксильного атома O (структура TS4(6b) на рис. 4, $\Delta G = 28.1$ ккал/моль).

Для гидроксиметилзамещенного циклокарбоната (3) содействие гидроксильной группы протеканию реакции возможно только путем слабой сольватации карбонильного атома O за счет образования водородной связи (TS4(3) на рис. 4). Встраивание гидроксильной группы в цикл переноса протона невозможно. Согласно расчету, процесс аминолита 3 оказался самый невыгодный, так как имеет наибольший энергетический барьер (рис. 2). Одна из основных причин такого высокого энергетического барьера может быть очень слабая внутримолекулярная сольватация гидроксигруппы из-за малой длины алкильной цепи заместителя. Гидроксильная группа в соединении 3 не может образовать выгодную внутримолекулярную водородную связь с одним из гетероатомов, и энергия системы растет по сравне-



где R₁ = R₂ = H (1); R₁ = CH₂OH, R₂ = H (3); R₁ = Et, R₂ = H (4);
 R₁ = CH₂OMe, R₂ = H (5); R₁ = (CH₂)₂OH, R₂ = H (6); R₁ = R₂ = Me (7);
 R₁ = Me, R₂ = H (8).

Рис. 2. Профили поверхностей свободной энергии реакций аминолиза ряда замещенных циклокарбонатов.

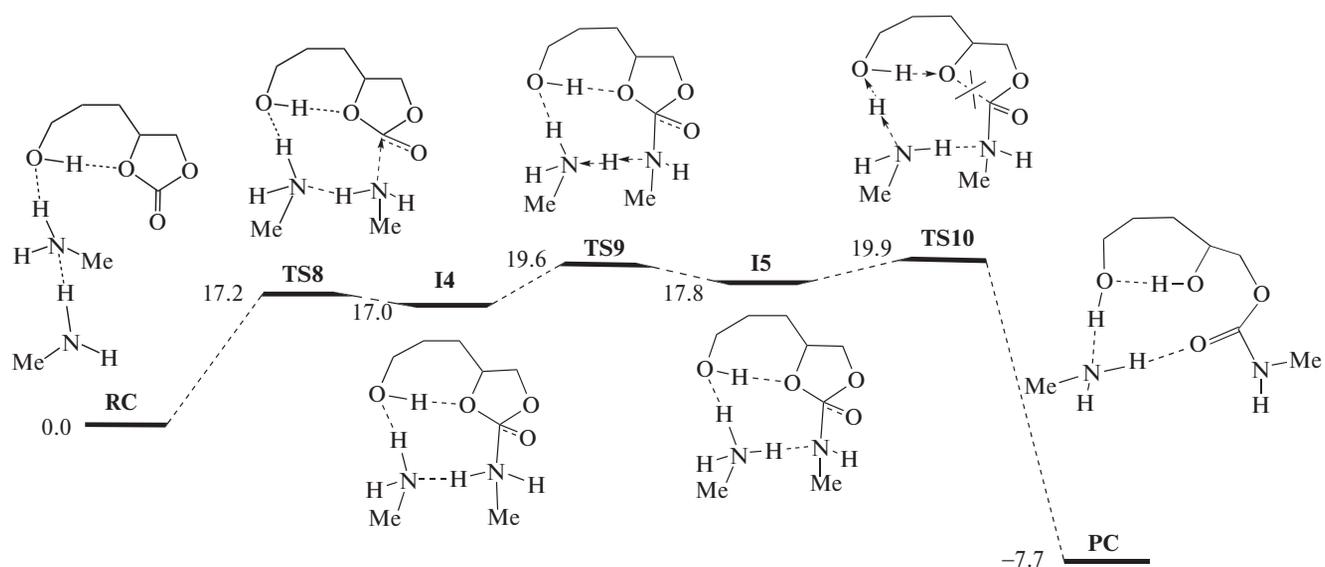


Рис. 3. Профиль поверхности свободной энергии реакции аминолиза 4-(3-гидроксипропил)-1,3-диоксолан-2-она.

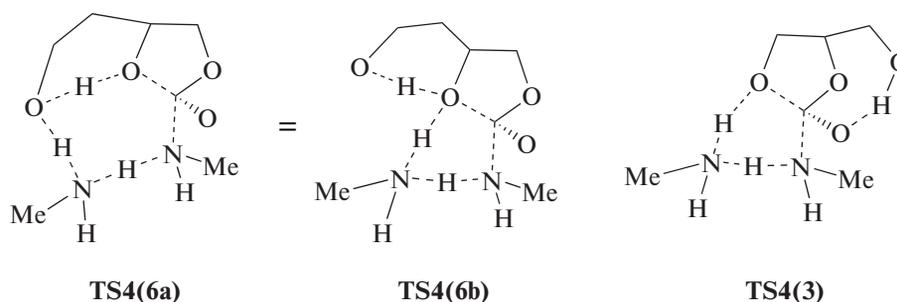


Рис. 4. Характерные структуры переходных состояний аминолита замещенных циклокарбонатов 3 и 6.

нию с RC, в котором слабо связанные молекулы амина могут расположиться выгодным образом, в том числе образуя водородные связи с гидроксигруппой (т.е. образуется межмолекулярная водородная связь).

Поскольку для циклокарбонатов с этильным, гидроксиметильным и 2-этилгексилосиметильным заместителями были изучены кинетические закономерности в ДМСО, мы провели сравнение экспериментальной и теоретической последовательностей заместителей по их влиянию на скорость и энергию активации реакции. Сравнение показывает, что соединения с гидроксиметильным (3) и алкоксиметильными (2, 5) заместителями выбиваются из теоретической зависимости, так как для соединений 2 и 5 предсказывается более высокая активность, а для соединения 3, наоборот, более низкая.

Причиной расхождения теории и эксперимента может оказаться сольватация исходных реагентов и переходных состояний в растворе. Ранее нами выявлена высокая степень зависимости скорости реакции аминолита от полярности растворителя, и особенно большой эффект наблюдался для протонодонорных растворителей, который проявлялся благодаря их способности встраиваться в структуру переходного состояния, образуя менее напряженные и соответственно более выгодные циклы переноса протона [23–26, 28].

Исследованию свойств ДМСО как растворителя посвящено множество как экспериментальных [42–47], так и теоретических работ [48–52]. Согласно этим исследованиям, протоны метильных групп ДМСО могут образовывать так называемые “смещенные в синюю область спектра” (blue-shifted) водородные связи с различными гетероатомами [53, 54]. Такие взаимодействия по отдельности очень слабые, но из-за возможности образования большого количества этих связей проявляется коллективный эффект и общее взаимодействие становится заметным.

Ранее мы исследовали влияние молекул ДМСО на активационные параметры реакции аминолита, но только в присутствии катализатора 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децена-5 и участия одной молекулы амина в процессе [26]. Было найдено относительно небольшое снижение энергии активации по сравнению с газовой фазой, 5 ккал/моль для concerted пути и всего 1 ккал/моль для стадийного пути реакции. При этом барьеры реакций по concerted и стадийному путям стали практически одинаковы. Установлено, что молекулы ДМСО могут образовывать хоть и слабые, но эффективные (за счет коллективного эффекта и формирования шести или восьмичленных циклов) водородные связи между протонами двух разных метильных групп и гетероатомом, например с атомом O карбонильной группы циклокарбоната. Благодаря этому происходит экранирование электронной плотности, возникающей на атомах кислорода циклокарбоната при присоединении амина к карбонильной группе и, таким образом, молекулы растворителя стабилизируют структуры переходных состояний и интермедиатов и снижают их энергии. Дополнительно атом кислорода ДМСО может координироваться с кислыми протонами реагирующих молекул, внося вклад в стабилизацию структур [26].

Наиболее выгодные структуры переходных состояний возникали при образовании двумя молекулами ДМСО цепочки, связывающей между собой не участвующий в реакции протон аминогруппы и один или два атома O циклокарбоната. Именно такие структуры в первую очередь рассматривались в настоящей работе, но для полноты картины был проведен конформационный анализ, при котором две или три молекулы ДМСО “пристраивались” к структуре переходного состояния в различных положениях с последующей оптимизацией геометрии для нахождения оптимального взаимодействия молекул растворителя с субстратом. В предыдущем исследовании [26] было установлено, что двух молекул ДМСО достаточно для полноценного моделиро-

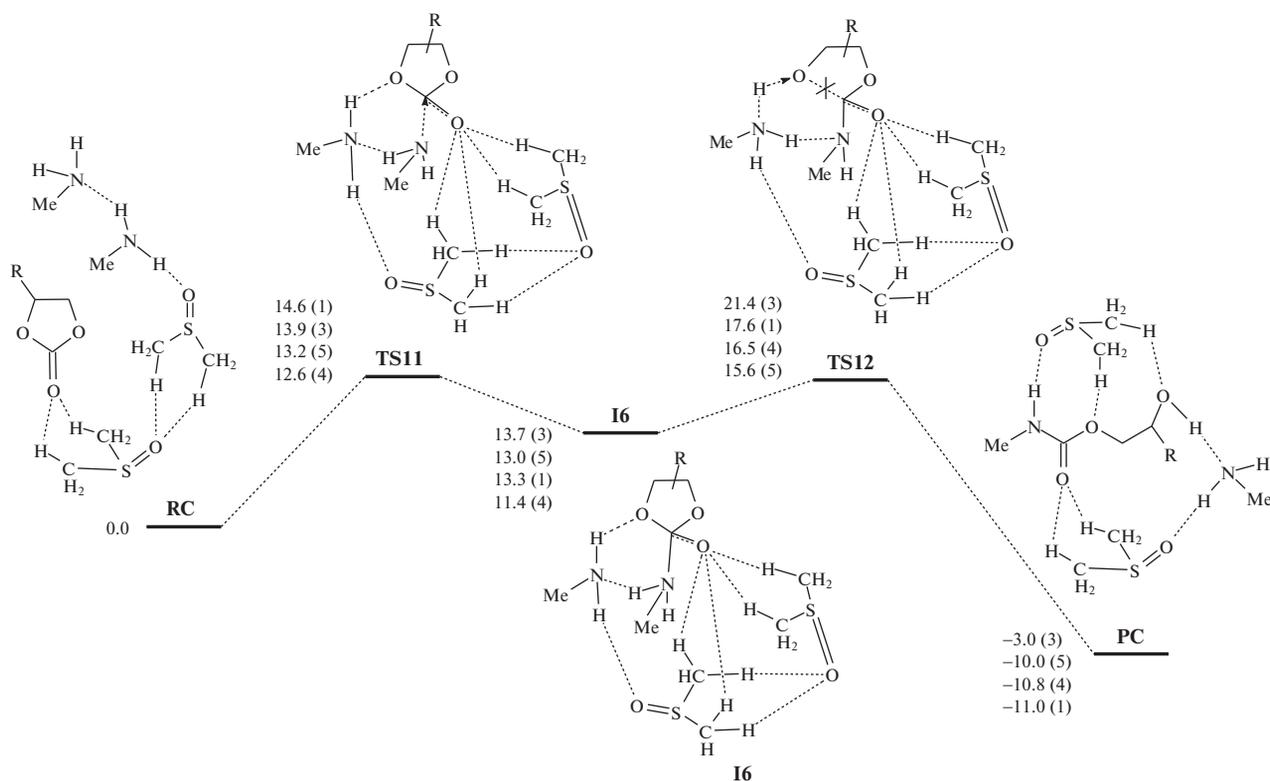


Рис. 5. Профили поверхностей свободной энергии реакций аминлиза ряда замещенных циклокарбонатов с участием двух молекул ДМСО.

вания подобной реакции, в нашем случае без катализатора, также оказалось достаточно включить в модель только две молекулы ДМСО.

Механизм реакции усложняется при учете растворителя. Из-за стабилизации системы в целом молекулами ДМСО становятся устойчивые дополнительные интермедиаты, и концертный путь разбивается на две отдельные стадии: присоединение молекулы амина к карбонильной группе циклокарбоната (TS11) и раскрытие цикла в циклокарбонате (TS12, рис. 5). Стадия переноса протона в отдельную стадию не выделяется.

Стадия раскрытия цикла лимитирует весь процесс. Несмотря на заметное снижение барьеров превращения по сравнению с газофазным приближением на 9.4–12 ккал/моль, расчетная последовательность активности мономеров в зависимости от заместителя осталась той же.

Наиболее выгодная структура окружения переходного состояния молекулами ДМСО отличается от той, которая была найдена при катализе 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]деценем-5 [26], где цепочка из молекул ДМСО замыкалась на протон аминогруппы, присоединяющейся к карбонилу. Кроме того, в рассматриваемой реакции с двумя молекулами амина возможно образование сразу

четырёх водородных связей от двух молекул ДМСО с карбонильным атомом О. Однако это различие не столь принципиально, и реакция, катализируемая 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]деценем-5, все равно протекает со значительно меньшими барьерами.

Учет растворителя в квантово-химических расчетах позволяет количественно оценить различия в реакционной способности замещенных циклокарбонатов. Энергетические барьеры при учете растворителя снижаются на 9.4–12 ккал/моль для реакций циклокарбонатов с разными заместителями, однако расположение заместителей в ряду их влияния на активационные барьеры не изменилось. Различия в расчетных и экспериментальных последовательностях заместителей по их эффекту на скорость и барьер лимитирующей стадии можно объяснить протеканием дополнительных процессов, которые к настоящему моменту еще не обнаружены ни экспериментально, ни теоретически. Наибольший вклад в снижение энергетических барьеров дает наличие протонодонорного заместителя в циклокарбонате, индуктивный эффект очень мал и практически не оказывает влияния на активационные барьеры. Для эффективного участия протонодонорного заместителя в качестве внутримолекулярного соката-

лизатора процесса аминолита необходимо, чтобы длина цепи от циклокарбоната до донорной группы была не менее трех углеродных атомов.

Работа выполнена в рамках госзадания Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук № FFZE-2022-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saunders J.H., Frisch K.C.* Polyurethanes – Chemistry and Technology. New York; London: Interscience Publ., 1962. V. 16. Part I.
2. *Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 5–6. P. 142.
3. *Guan J., Song Y., Lin Y., Yin X., Zuo M., Zhao Y., Tao X., Zheng Q.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 11. P. 6517.
4. *Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R.* // PU Magazine. 2013. V. 10. № 4. P. 1.
5. *Nohra B., Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Mouloungui Z.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 10. P. 3771.
6. *Blattmann H., Fleischer M., Bahr M., Mulhaupt R.* // Macromol. Rapid Comm. 2014. V. 35. № 14. P. 1238.
7. *Rokicki G., Parzuchowski P.G., Mazurek M.* // Polym. Adv. Technol. 2015. V. 26. № 7. P. 707.
8. *Maisonnette L., Lamazelle O., Rix E., Grau E., Cramail H.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 12407.
9. *Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol S.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 535.
10. *Błazek K., Datta J.* // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2019. V. 49. № 3. P. 173.
11. *Carre C., Ecochard Y., Caillol S., Averous L.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 15. P. 3410.
12. *Ecochard Y., Caillol S.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 137. 109915.
13. *Lambeth R.H.* // Polym. Int. 2020. V. 70. P. 696.
14. *Tiger R.P., Zabalov M.V., Levina M.A.* // Polymer Science C. 2021. V. 63. № 2. P. 113.
15. *Gomez-Lopez A., Elizalde F., Calvo I., Sardon H.* // Chem. Comm. 2021. V. 57. № 92. P. 12254.
16. *Brzeska J., Piotrowska-Kirschling A.A.* // Processes. 2021. V. 9. P. 1929.
17. *Bizet B., Grau E., Asua J.M., Cramail H.* // Macromol. Chem. Phys. 2022. V. 223. № 13. 2100437.
18. *Kaur R., Singh P., Tanwar S., Varshney G., Yadav S.* // Macromolecules. 2022. V. 2. № 3. P. 284.
19. *Figovsky O.L., Bol'shakov O.I., Vikhareva I.N.* Nonisocyanate Polyurethanes: Green Solutions. Chelyabinsk: SUSU Publ., 2023.
20. *Catalá J., Guerra I., García-Vargas J.M., Ramos M.J., García M.T., Rodríguez J.F.* // Polymers. 2023. V. 15. № 6. P. 1589.
21. *Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 563.
22. *Zabalov M.V., Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2014. V. 63. № 8. P. 1740.
23. *Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Zabalov M.V., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 2. P. 139.
24. *Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 497.
25. *Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 5. P. 721.
26. *Zabalov M.V., Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2020. V. 129. № 1. P. 65.
27. *Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 5. P. 457.
28. *Zabalov M.V., Tiger R.P.* // Theor. Chem. Acc. 2017. V. 136. P. 95.
29. *Quienne B., Poli R., Pinaud J., Caillol S.* // Green Chem. 2021. V. 23. № 4. P. 1678.
30. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
31. *Ernzerhof M., Scuseria G.E.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5029.
32. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–3. P. 151.
33. *Laikov D.N., Ustynyuk Y.A.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. № 3. P. 820.
34. *Zabalov M.V., Tiger R.P.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2016. V. 65. № 3. P. 631.
35. *Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. № 3. 034112.
36. *Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Neugebauer H., Spicher S., Bannwarth C., Grimme S.* // J. Chem Phys. 2019. V. 150. № 15. 154122.
37. *Caldeweyher E., Mewes J.-M., Ehlert S., Grimme S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 16. P. 8499.
38. *Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A.* // Dokl. Chem. 2011. V. 441. Pt 2. P. 355.
39. *Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2012. V. 61. P. 518.
40. *Alves M., Mereau R., Grignard B., Detrembleur C., Jerome C., Tassaing T.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 31. P. 18993.
41. *Levina M.A., Zabalov M.V., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Krasheninnikov V.L., Tiger R.P., Miloslavskii D.G., Pridatchenko M.L.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 5. P. 540.
42. *Mizuno K., Imafuji S., Ochi T., Ohta T., Maeda S.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 47. P. 11001.
43. *Li Q., Wu G., Yu Z.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 5. P. 1438.

44. *Li Q., An X., Gong B., Cheng J.* // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 69. № 1. P. 211.
45. *Li Q., An X., Gong B., Cheng J.* // Vib. Spectrosc. 2008. V. 46. № 1. P. 28.
46. *Zhang L., Wang Y., Xu Z., Li H.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 17. P. 5978.
47. *Noack K., Kiefer J., Leipertz A.* // ChemPhysChem. 2010. V. 11. № 3. P. 630.
48. *Venkataramanan N.S., Suvitha A.* // J. Mol. Graph. Model. 2018. V. 81. P. 50.
49. *Mrázková E., Hobza P.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 7. P. 1032.
50. *Venkataramanan N.S.* // Int. J. Quant. Chem. 2012. V. 112. № 13. P. 2599.
51. *Venkataramanan N.S.* // J. Mol. Model. 2016. V. 22. № 7. Art. 151.
52. *Venkataramanan N.S., Suvitha A., Kawazoe Y.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 249. P. 454.
53. *Li X., Liu L., Schlegel H.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 32. P. 9639.
54. *Joseph J., Jemmis E.D.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 15. P. 4620.
55. *Mo Y., Wang C., Guan L., Braïda B., Hiberty P.C., Wu W.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 27. P. 8444.

УДК 541(14+64):535.37

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ МНОЖЕСТВЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИАДЫ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ИМИДАЗОЛЬНЫЙ И КУМАРИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ, В ФОТООТВЕРЖДЕННЫХ АКРИЛОВЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2023 г. И. А. Матвеева^а, В. Т. Шашкова^а, А. В. Любимов^а, Г. В. Любимова^а, Л. С. Кольцова^а, А. И. Шиенок^а, Н. Л. Зайченко^{а,*}

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

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

Поступила в редакцию 07.02.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 31.07.2023 г.

Оптимизированы условия получения методом фотоотверждения люминесцентных акриловых полимеров, содержащих органическую диаду, молекула которой объединяет два разных люминесцирующих фрагмента – гидроксизамещенный 2,4,5-триарилимидазольный и 8-азометин-7-гидроксикумариновый. Исследовано влияние природы фотоотвержденных акриловых сетчатых полимеров на люминесцентные свойства диады. Установлено, что в полученных алифатических сетчатых полимерах наблюдается независимая флуоресценция от обоих фрагментов молекулы, зависящая от длины волны возбуждения. В то же время в ароматических сетчатых полимерах и алифатических сетчатых полимерах, характеризующихся наличием в структуре простой эфирной связи, проявляется только флуоресценция имидазольного фрагмента. Характер люминесценции в большей степени определяется структурой полимерного звена и содержанием ароматических фрагментов в полимерной матрице, чем наличием гидроксильных групп в полимере. Показано, что эмиссия имидазольного фрагмента диады в алифатических сетчатых полимерах зависит от межузлового расстояния и условной полярности среды.

DOI: 10.31857/S2308113923700547, EDN: QLCORW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органические люминесцентные материалы используют повсеместно в связи с прогрессом искусственного освещения, дисплеев и разработкой флуоресцентных биомедицинских приборов [1, 2]. Кроме того, соединения с множественной люминесценцией, зависящей от длины волны возбуждения, могут быть использованы для создания нового поколения так называемых “умных” материалов для молекулярной электроники, т.е. молекулярных переключателей, логических устройств и т.д. [3–5]. Примером таких “умных” материалов могут стать композиты на основе отвержденных акриловых мономеров и олигомеров, содержащие специальные люминесцирующие добавки. В связи с этим разработка методов фотоотверждения акриловых композиций, содержащих сложные гибридные молекулы, характеризующиеся переключаемой люминесценцией, также очень важна и актуальна, поскольку полиакрилаты широко используются в различных областях техники [6–11], в том

числе и для защиты ценных бумаг. Большое значение имеет определение взаимосвязи структуры полимеров и люминесцентных свойств материала.

Также фундаментальной научной проблемой является разработка подходов к направленному дизайну “умных” флуорофоров, обладающих специальными фотофизическими и фотохимическими свойствами, например чувствительностью эмиссии к внешним воздействиям, в том числе к длине волны возбуждающего света, к растворителям и особенностям полимерной матрицы. Примером соединений, демонстрирующих дуальную флуоресценцию, являются диады с двумя объединенными люминесцирующими фрагментами, в каждом из которых происходит внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ВППВС), при условии ограниченной передачи энергии между фрагментами [12–15].

Ранее нами была синтезирована новая диада, молекула которой включает два светочувствительных фрагмента – тетраарилимидазол и азометинокумарин, соединенные дифенилоксид-

Таблица 1. Результаты анализа золь-фракции ФГА, отвержденного лампой ДРТ 1000 Вт

Состав композиции	Фильтр	Время облучения, мин	ФГА, %	Конверсия, %
ФГА+1.17% Д	ПС 13	1	36.1	63.9
ФГА+1.17% Д	ПС 13	2	28.4	71.6
ФГА+1.17% Д	ПС 13	3	22.3	77.7
ФГА+1.17% Д	ПС 13	5	17.8	82.2
ФГА+1.17% Д	СЗС 9	2	74.3	25.7
ФГА+1.17% Д	СЗС 9	5	37.7	62.3

Чистота указанных олигомеров $\approx 97\%$, все реактивы перед использованием проверяли хроматографически.

Полимерные пленки с добавкой исследуемого соединения получали введением в олигомер люминофора в хлористом метиле (с последующим его удалением) и фотоинициатора Дарокур 4265 фирмы “Aldrich” (далее “Д”) с последующим фотоотверждением при облучении лампой ДРТ 1000 Вт через фильтр ПС 13. Фотоинициатор Дарокур 4265 состоит из двух компонентов (Дарокур ТРО – 50% и Дарокур 1173 – 50%) и характеризуется абсорбционными пиками в метаноле 240, 272 и 380 нм.

Конверсию двойных связей контролировали по золь-фракции на гель-хроматографе системы “Бриз”. Выбор оптимального времени облучения и светофильтра был проведен с использованием ФГА в качестве олигомера и определен равным 3 мин, что обеспечивало глубину отверждения порядка 92–98% и сохранность спектров поглощения люминофора в мономере. Концентрация люминофора во всех экспериментах составляла 10^{-4} моль/л, концентрация фотоинициатора – 1 мас. %. Толщина полученной полимерной пленки 800–900 мкм. Спектры поглощения растворов и пленок регистрировали на спектрофотометре “Cary 50 Scan” фирмы “Varian”, спектры люминесценции – на спектрофлуориметре “Cary Eclipse” фирмы “Varian”. Спектральная ширина щелей монохроматоров эмиссии и возбуждения 5 нм. В приведенной ниже табл. 1 представлены

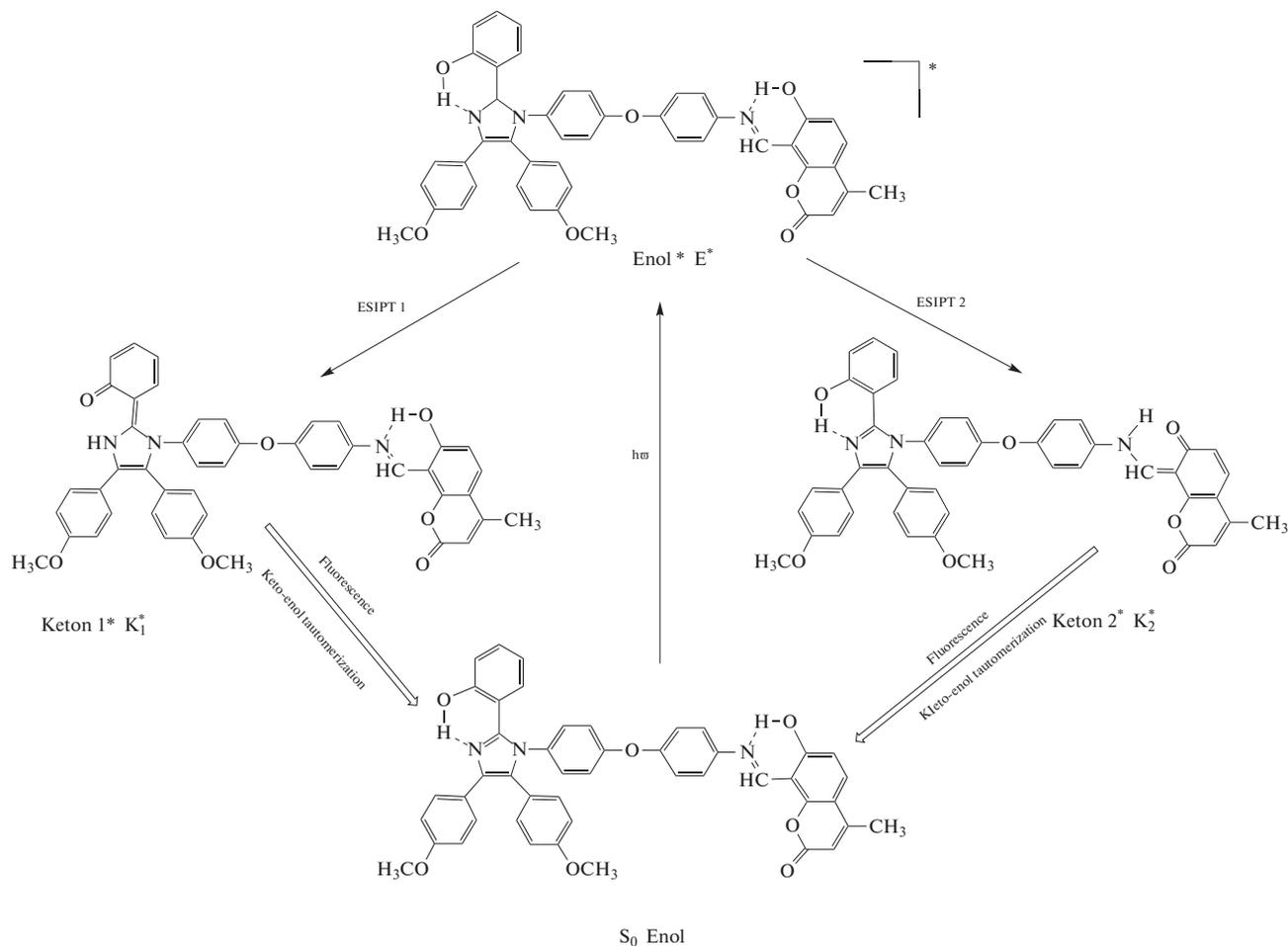
результаты анализа золь-фракции ФГА, отвержденного лампой ДРТ 1000 Вт.

Как видно, использование фильтра ПС 13 более эффективно, чем фильтра СЗС 9, для достижения большей глубины отверждения и сокращения времени получения полимерной пленки. Фотополимеризация нефилтрованным светом лампы ДРТ 1000 Вт приводит к быстрому отверждению, но разрушает введенный в композицию люминофор.

Очевидно, что в выбранных условиях фотополимеризации 2–3 мин облучения достаточно для достижения предельного значения конверсии при использовании фильтра ПС13.

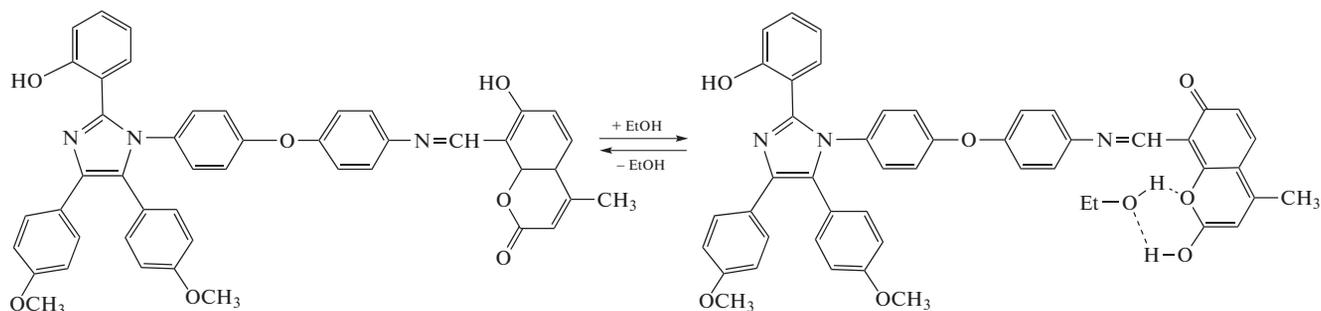
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученная диада демонстрирует различные комбинации флуоресцентных откликов в зависимости от длины волны возбуждения и среды. Как было показано нами ранее [16], в растворе CH_2Cl_2 при возбуждении светом <370 нм в ее спектре флуоресценции наблюдается дуальная эмиссия с максимумами при 450 и 535 нм, что соответствует эмиссии от двух основных фрагментов молекулы, которые могут быть отнесены к структурам, образованным в результате внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в имидазольном и кумариновом фрагментах соответственно:



В полярном этаноле, который образует водородные связи с флуорофором, проявляются два сигнала флуоресценции — в областях 450 и 535 нм. Эмиссия в области 535 нм обусловлена протеканием внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в азометинокумариновом фрагменте, а флуоресценция с

максимумом 450 нм является наложением двух эмиссий — эмиссии, обусловленной протеканием внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в имидазольном фрагменте согласно приведенной выше схеме, и эмиссии от ассоциата кумаринового фрагмента со спиртом, [16].



Следует отметить, что образование ассоциата приводит к уменьшению доли эмиссии, обусловленной внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии в азометинокумариновом фрагменте. При этом сохраняется зависи-

мость спектра флуоресценции от длины волны возбуждения — при возбуждении светом с $\lambda \leq 400$ нм наблюдаются две эмиссии с максимумами при 445 и 535 нм, а при возбуждении светом с $\lambda \geq 400$ нм — одна эмиссия с максимумом 530 нм.

Как было показано нами ранее [17], в линейных полимерах, полученных фотоотверждением МЭГ и МОК, проявляются две полосы эмиссии с максимумами при 450 и 530 нм и также наблюдается зависимость люминесценции от длины волны возбуждения. При возбуждении светом 330 и 350 нм проявляются две полосы эмиссии, а при возбуждении светом 430 нм – только одна длинноволновая эмиссия от азометинокумаринового фрагмента. Также нами было изучено влияние присутствия гидроксильных групп в линейном полимере на интенсивность полос эмиссии диады. Было установлено, что соотношение интенсивностей двух полос эмиссии зависит от концентрации групп ОН в полимере – с ростом их концентрации интенсивность длинноволновой эмиссии уменьшается, поскольку происходит образование водородной связи между люминофором и матрицей, что препятствует протеканию внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в азометинокумариновом фрагменте. Коротковолновая полоса эмиссии демонстрирует более сложную зависимость, так как там налагаются эмиссия от имидазольного фрагмента и ассоциата азометинокумаринового фрагмента с группами ОН полимера.

В настоящей работе продолжены исследования по влиянию природы полимерной матрицы, полученной методом фотоотверждения, а именно сетчатых ароматических и сетчатых алифатических матриц, на люминесцентные свойства диады.

В отличие от линейных алифатических полимеров, в которых имелись две полосы флуоресценции диады, в сетчатых полимерах, содержащих ароматические фрагменты ФГА и ФЭА, наблюдается лишь одна высокоинтенсивная эмиссия с максимумом 450 нм, обусловленная протеканием внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в имидазольном фрагменте (рис. 1). При этом длинноволновая эмиссия с максимумом 530 нм, обусловленная протеканием внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в азометинокумариновом фрагменте исчезает.

Этот факт можно объяснить переходом от линейных полимеров к сетчатым (ФГА, ФЭА) в результате возникших стерических затруднений. Во-первых, уменьшается вклад безызлучательной релаксации, что должно приводить к росту интенсивности обеих этих флуоресценций; во-вторых, затрудняется цис-транс-изомеризация в азометинокумариновом фрагменте, которая включена в внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии. Это должно приводить к уменьшению интенсивности флуоресценции азометинокумаринового фрагмента и соответственно увеличению интенсивности флуоресценции имидазольного фрагмента.

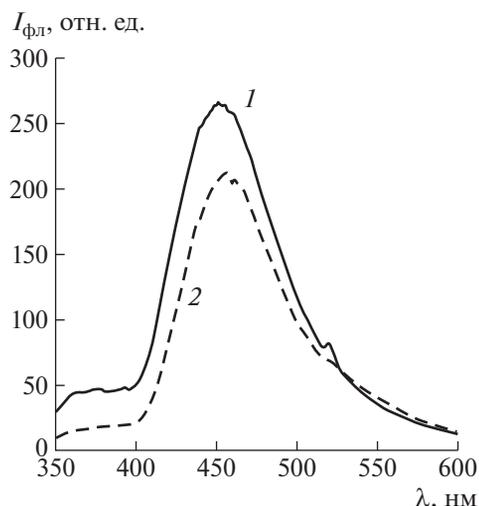


Рис. 1. Флуоресценция диады в полимерных пленках, полученных фотоотверждением ФГА (1) и ФЭА (2), при возбуждении светом 330 нм.

В то же время в алифатических сетчатых полимерах, как и в линейных, наблюдаются две полосы флуоресценции с максимумами при 450 и 530 нм (рис. 2, табл. 2).

В алифатических сетчатых полимерах также сохраняется зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения – при возбуждении светом 330 и 350 нм наиболее интенсивная эмиссия от имидазольного фрагмента, но при возбуждении 350 нм интенсивность более длинноволновой эмиссии увеличивается и обе эмиссии почти выравниваются в случае матрицы МБ.

В алифатических сетчатых полимерах, характеризующихся наличием в структуре простой эфирной связи (ТГМ-3 и ДАПЭ 600), как и в сетчатом полимере ФЭА, содержащем ароматиче-

Таблица 2. Взаимосвязь интенсивности флуоресценции и молекулярной массы полимерного звена в полимерных матрицах

Мономер	ММ	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.	
		$\lambda = 450$ нм	$\lambda = 530$ нм
МЭГ	130	555	339
МОК	188	593	459
МБ	226	612	337
ДАДПГ	252	970	398
ТГМ	286	914	–
ФГА	484	1200	–
ФЭА	512	950	–
ДАПЭ 600	726	1690	–

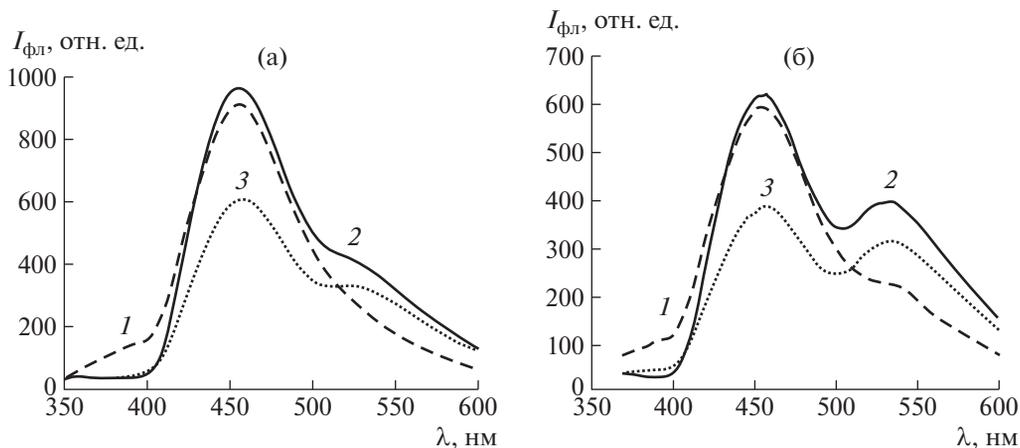


Рис. 2. Спектры флуоресценции диады в сетчатых полимерах ТГМ-3 (1), ДАДПГ (2) и МБ (3) при возбуждении светом 330 (а) и 350 нм (б).

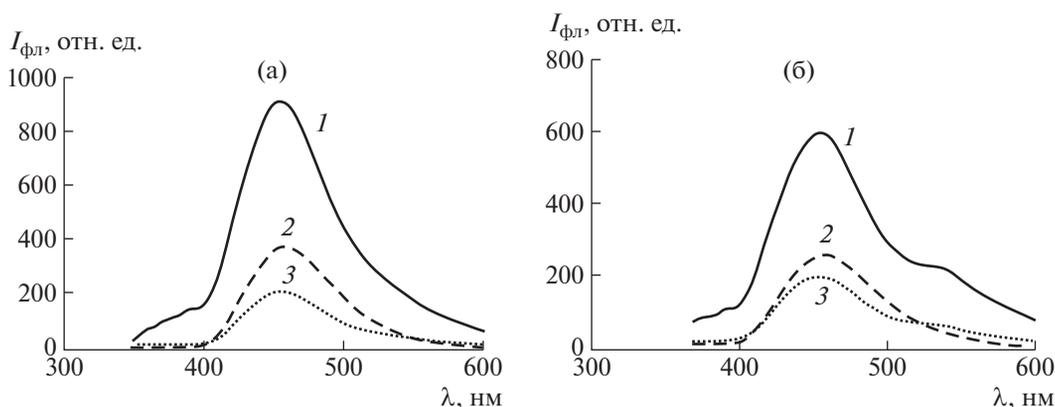


Рис. 3. Спектры флуоресценции диады в сетчатых полимерах ТГМ-3 (1), ДАПЭ 600 (2) и ФЭА (3) при возбуждении светом 330 (а) и 350 нм (б).

ские фрагменты и простые эфирные связи, при возбуждении светом 330 нм проявляется лишь одна достаточно интенсивная эмиссия с максимумом в области 450 нм, обусловленная протеканием внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в имидазольном фрагменте (рис. 3а). При возбуждении светом 350 нм наблюдается длинноволновое плечо второй эмиссии при 530 нм (рис. 3б).

Нами было исследовано влияние величины межузлового расстояния в изученных полимерах на основе линейных и сетчатых олигоэфиракрилатов на эффективность процессов внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в имидазольном и азометинокумариновом фрагментах диады. С увеличением межузлового расстояния, которое определяется молекулярной массой полимерного звена, в полимерах всех типов растет интенсивность эмиссии

лишь одной коротковолновой полосы введенного люминофора (табл. 2, рис. 4).

При изменении молекулярной массы мономерного звена от 130 (МЭГ) до 726 (ДАПЭ 600) повышается интенсивность люминесценции (при возбуждении светом длиной волны 330 нм) с 555 до 1690 отн. ед. в полосе 450 нм (внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии в имидазольном фрагменте). В то же время изменение межузлового расстояния не влияет на процесс внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в азометинокумариновом фрагменте (полоса 530 нм).

Ранее нами было установлено, что соотношение интенсивностей полос эмиссии диады зависит от числа гидроксильных групп в линейных полимерах [17]. Интенсивность полосы с максимумом при 530 нм неуклонно падала при переходе в ряду концентрации $[\text{ОН}]$ в полимере 4, 7 и 13%. Значит, происходило подавление внутримо-

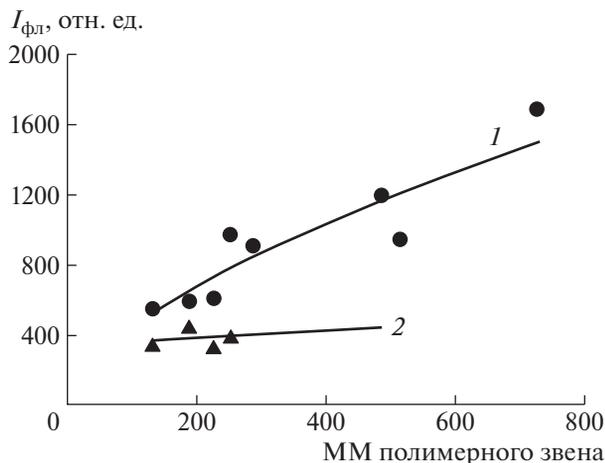


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции в полосах 450 (1) и 530 нм (2) для линейных, сетчатых алифатических и сетчатых ароматических полимеров.

лекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в азометинокумариновом фрагменте за счет образования водородных связей с полимером, которое наблюдалось при возбуждении светом 330 и 350 нм. При этом почти не менялась интенсивность флуоресценции с максимумом при 450 нм.

На данном этапе исследований было показано, что при одинаковом содержании гидроксильных групп, равном 7%, в молекуле линейного полимера, полученного фотоотверждением МЭГ/МОК, наблюдались обе эмиссии, а в случае ФГА – только одна коротковолновая (рис. 5). Таким образом, характер люминесценции в большей степени определяется структурой полимерного звена и содержанием ароматических фрагментов в полимерной матрице, чем наличием гидроксильных групп в полимере.

Также было рассмотрено влияние полярности полимерной матрицы на проявление люминесцентных свойств диады. В данном случае мы представляли полярность молекулы олигомера как векторную сумму полярностей отдельных связей. Это предполагает зависимость полярности молекулы не только от полярности отдельных связей, но также и от их направления, т.е. от геометрии молекулы. Учитывая сложное строение исходных молекул олигомера и соответственно полимера, применение справочных значений используемых параметров носит скорее оценочный характер. Такой подход к оценке полярности сложных молекул по аддитивной полярности отдельных связей подробно описан в работах Van Krevelen [19]. И хотя мы не учитываем геометрию самого полимера, проводимые нами исследования флуоресценции как для линейных, так и для сетчатых полимеров свидетельствуют о том, что эффективность процесса внутримолекулярного

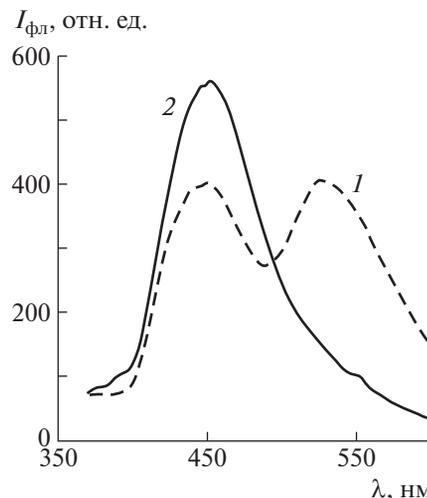


Рис. 5. Спектры люминесценции диады в линейной алифатической (МЭГ/МОК) (1) и сетчатой ароматической (ФГА) (2) полимерных матрицах, содержащих 7% групп ОН, при возбуждении светом длиной волны 350 нм. Интенсивность полосы 2 уменьшена в 2 раза.

переноса протона в возбужденном состоянии в разных фрагментах введенного в олигомер люминофора по-разному зависит именно от этой условной полярности матрицы.

В табл. 3 представлены значения интенсивности флуоресценции диады при возбуждении светом 330 нм в полимерных матрицах с разными значениями диэлектрической проницаемости. Условную полярность P полимерных матриц оценивали по формуле $P = \epsilon^{1/2}M$ с использованием справочных данных диэлектрической проницаемости ϵ [19]. Зависимость интенсивности флуоресценции от полярности матрицы [19] представлена на рис. 6.

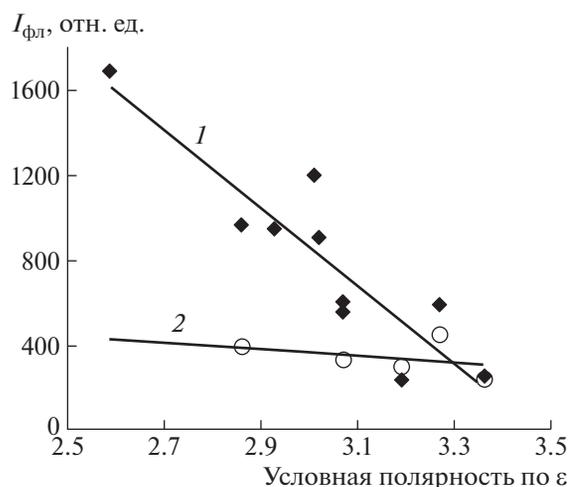


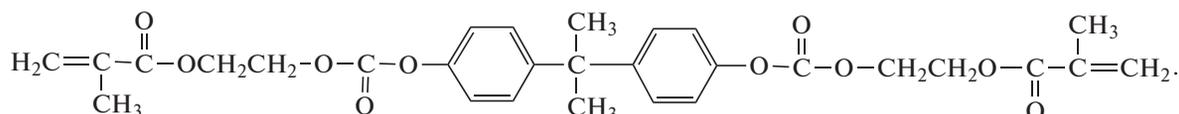
Рис. 6. Интенсивность люминесценции диады при возбуждении светом длиной волны 330 нм в зависимости от условной полярности (по относительной диэлектрической проницаемости) полимерных матриц: 1 – полоса 450 нм, 2 – полоса 530 нм.

Таблица 3. Интенсивность люминесценции диады при возбуждении светом длиной волны 330 нм для полимерных матриц с различной полярностью [19]

Мономер	$P = \epsilon^{1/2} M$	$\lambda_{\text{фл}}$	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.
МБ	3.07	450	612
		530	337
ТГМ-3	3.02	450	914
		530	339
МЭГ	3.07	450	555
		530	339
МОК	3.27	450	593
		530	459
ФГА	3.01	450	1200
ФЭА	2.93	450	950
ОКМ-5	3.19	450	239
		530	303
ДАПГ	2.86	450	970
		530	398
ДАПЭ 600	2.59	450	1690
ОКМ-7	3.36	450	257
		530	246

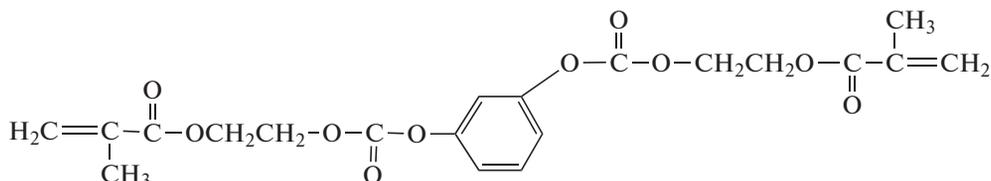
Примечание. ОКМ-5:

2-[4-[2-[4-[2-(2-метилпроп-2-еноилокси)этоксикарбонилокси]фенил]проп-2-ил]феноксикарбонилокси]этил-2-метилпроп-2-еноат



ОКМ-7:

2-[3-[2-(2-метилпроп-2-еноилокси)этоксикарбонилокси]феноксикарбонилокси]этил-2-метилпроп-2-еноат



Из приведенных данных очевидно, что эффективность процесса внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии в разных фрагментах молекулы по-разному зависит от полярности матрицы [19] — в кумариновом фрагменте практически не зависит, а в имидазольном фрагменте уменьшается с увеличением полярности.

Примечательно, что обнаруженные закономерности сохраняются как для линейных, так и для сетчатых алифатических и ароматических полимеров. Данная тенденция открывает еще одно направление регулирования оптических свойств полимера — изменение полярности звена в пределах одного класса полимеров.

Таким образом, установлена зависимость люминесцентных свойств исследуемой диады от особенностей структуры (линейные или сетчатые полимеры, алифатические или ароматические), молекулярной массы и полярности полимерной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом фотополимеризации олигоэфиракрилатов получены сетчатые полимерные пленки, содержащие органическую люминесцентную диаду. Показано, что эмиссия имидазольного фрагмента диады в алифатических сетчатых полимерах зависит от межузлового расстояния и от условной полярности полимерной

матрицы, а эмиссия азометинокумаринового фрагмента мало зависит от этих параметров полимерной матрицы.

Полученные результаты открывают новые возможности при создании полимерных материалов с заданными специальными свойствами и могут быть использованы для управления люминесцентными свойствами полимерных материалов различной природы и свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания FFZE-2022-0009 Федерального исследовательского центра Химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krasovitskii B.M., Bolotin B.M.* Organic Luminescent Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 1988.
2. *Klaauk H.* Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
3. *Zhao S.Ji, Chen Y., Guo H., Yang P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 8803.
4. *Park S.Y., Won M., Kang C., Kim J.S., Lee M.H.* // Dyes Pigments. 2019. V. 164. P. 341.
5. *Brancato G., Signore G., Neyroz Y., Polli D., Cerullo G., Abbandonato G., Nukara L., Barone V., Belytan F., Bizzari R.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 6144.
6. *Lui H., Lin F., Chen M., Hu K.* // Iranian Polym. J. 2010. V. 19. № 3. P. 219.
7. *Chakraborty R., Soucek M.D.* // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. P. 3326.
8. *Bowling K., Adams J., Struck S.* // J. Coat. Technol. 1996. V. 68. P. 91.
9. *Rath S.K., Diby A., Seghier Z., Boey F.Y.C., Abadie M.J.M.* // Iran Polym J. 2006. V. 15. P. 855.
10. *Liu H., Yu L., Chen M., Huang Z.* // Mater Res Bull. 2003. V. 38. P. 1607.
11. *Bongiovanni R., Malucelli G., Messori M., Pilati F., Priola A., Tonelli C., Toselli M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. P. 651.
12. *Padalkar V.S., Seki S.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 169.
13. *Park S., Kwon J.E., Kim S.H., Seo J., Chung K., Jang D.J., Medina B.W., Giecher J., Park S.Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 14043.
14. *Heyer E., Nassue J., Ulrich G.* // Dyes and Pigments. 2017. V. 143. P. 18.
15. *Tasaki S., Momotake A., Kanna Y., Sato T., Nishimura Y., Arai T.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. V. 14. P. 1864.
16. *Liubimov A.V., Venidiktova O.V., Valova T.M., Shienok A.I., Koltsova L.S., Liubimova G.V., Popov L.D., Zaichenko N.L., Barachevsky V.A.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1365.
17. *Matveeva I.A., Shashkova V.T., Liubimov A.V., Liubimova G.V., Koltsova L.S., Shienok A.I., Zaichenko N.L.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. P. 803.
18. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Наука, 1983.
19. *Van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J.* // Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure. London; New York: Elsevier, 1972.

УДК 541.64:547.298.5

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДИНОВ РЕАКЦИЕЙ [2 + 2]–ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

© 2023 г. Д. М. Могнонов^а, В. В. Хахинов^{а,*}, Н. И. Ткачева^б, С. В. Морозов^б

^аБурятский государственный университет 670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, Россия

^бНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630093 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 9, Россия

*e-mail: khakhinov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Синтезированы и изучены ароматические полиамидины на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и *бис*-амидов. Одностадийная реакция *бис*-амидов с диазоцианатом по механизму [2 + 2]–циклоприсоединения включает согласованный процесс образования двух новых σ -связей в переходном состоянии. Образование полиамидина происходит в результате декарбоксилирования, которым завершается данная реакция. Благодаря доступности исходных соединений, простоте проведения синтеза, хорошей растворимости и высоким показателям тепло- и термостойкости образующихся полимеров открываются широкие возможности получения новых материалов традиционными промышленными методами. Полиамидины обладают достаточно большим комплексом важных технологических свойств, что позволяет рассчитывать на их больший потенциал в прикладных задачах. Полученные пленочные материалы и стеклопластики на основе полиамидинов показали высокие физико-механические свойства, не уступающие материалам из промышленных полиамидов и полибензимидазолов.

DOI: 10.31857/S2308113923700559, EDN: UZTSXE

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия отмечен возрастающий интерес к амидам – классу азотосодержащих соединений, объединенных в общую группу азотинов по фрагменту молекулы $CR=N-$. Амидины как противотуберкулезные и противопротозойные препараты и вещества, которые снижают активность различных ферментов, связываясь с его активными центрами, и ингибирующие образование ферментно-субстратных комплексов, находят широкое применение в медицине. Кроме того, амидины применяются для получения весьма стабильных к воздействию ультрафиолетового излучения полимерных материалов, в синтезе биологически активных имидазолинов и имидазолов, в качестве носителей для доставки генов, а также в органическом и металл-органическом синтезе для получения различных гетероциклических соединений и ионных комплексов, различных модифицирующих добавок, повышающих удельную электрическую проводимость [1–6].

Большинство методов получения низкомолекулярных амидинов основываются на взаимодействии аминов с карбоновыми кислотами, слож-

ными эфирами *орто*-карбоновых кислот, а также амидами, производными имидокислот, нитрилами и имидоил-хлоридами. Синтез проводят, как правило, в присутствии конденсирующих агентов (органических и неорганических оснований) и различных катализаторов [7–11].

Наиболее подробно, еще в середине прошлого столетия, описан способ получения полиамидинов с использованием алифатических аминов [12]. Однако следует отметить, что существующие методы синтеза многостадийные, а выход конечных продуктов невысокий, что мало приемлемо для получения данных полимеров.

Более актуальным, на наш взгляд, является возможность синтеза полиамидинов реакцией поликонденсации диаминов и ароматических *бис*-имидоилхлоридов с общей формулой $R_1[C(X)=NAr_2]_2$, где $X = Hal$ [13, 14].

Необходимо отметить, что получение *бис*-имидоилхлоридов, производных иминовых кислот, – достаточно трудоемкий процесс, кроме того, в реакциях с нуклеофильными реагентами они склонны к гидролизу [15]. На основе синтезированных низкомолекулярных полиамидинов с мо-

лекулярной массой в пределах 1800–3100 не удается получать материалы с высокими деформационно-прочностными показателями [11].

Стремление преодолеть эти недостатки и найти более технологичные и доступные способы синтеза, привели к разработке методов получения ароматических полиамидинов на основе доступных промышленных соединений.

Цель настоящей работы – синтез ароматических полиамидинов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бензоилированных ароматических аминов реакцией [2 + 2]-циклоприсоединения, а также изучение свойств полученных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали 4,4'-дифенилметандиизоцианат, хлористый бензоил и ароматические диамины фирмы “Aldrich” без предварительной очистки.

Бис-бензамиды получали по методике, описанной в работе [11]. В 500-миллилитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и воронкой наливали 0.05 моля диамина растворенного в ДМФА. Раствор в колбе охлаждали до 0°C, а затем при интенсивном перемешивании медленно добавляли 0.05 моля хлористого бензоила, не допуская повышения температуры. Полученную реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали при 50–70°C в течение 2 ч. Синтезированный продукт *бис*-бензамид осаждали в 1–3%-ном растворе карбоната калия или аммония. Отфильтрованный осадок промывали 1–2%-ным раствором карбоната натрия, а затем дистиллированной водой и сушили при температуре 60–65°C в вакуум-шкафу в течение 2 ч.

Элементный состав, выход и температуры плавления полученных *бис*-бензамидов приведены в табл. 1.

Синтез модельного соединения

N,N'-дифенилбензамидин получали ступенчатым нагреванием 1.19 г (0.01 моля) фенилизоцианата, 1.97 г (0.01 моля) бензанилида и 0.95 г *n*-толуолсульфокислоты в течение 6 ч при повышении температуры до 180°C. Полученную вспененную массу измельчали и очищали перекристаллизацией из водного раствора ДФМА. Выход продукта 96% от теоретического, $T_{пл} = 162–163^\circ\text{C}$.

Синтез полиамидинов

Исходные компоненты (4,4'-дифенилметандиизоцианат и *бис*-бензамид) брали в эквивалентных количествах и нагревали в присутствии

катализатора *n*-толуолсульфокислоты в реакторе автоклавного типа в расплаве и в атмосфере инертного газа до температуры 250°C в течение 6–10 ч. Вспененную в результате декарбоксилирования массу измельчали в планетарной шаровой мельнице РМ-100 (Ritsch) и сушили в вакуум-шкафу при 250°C в течение 2 ч.

Методы исследования

Образцы для ИК-спектроскопии приготовлены прессованием с KBr, спектры записывали на приборе “Alpha” (“Bruker”) в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Элементный состав определяли на CHNS-анализаторе марки EA-3628 (“Eurovector”).

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре “Varian VXR-500S” при 126.7 и 500 МГц соответственно в CDCl₃ и ДМСО-d₆, сигналы остаточных протонов для CDCl₃ $\delta = 7.24$ м.д., ДМСО-d₆ $\delta = 2.5$ м.д.

Среднемассовую молекулярную массу M_w полиамидинов оценивали методом абляции при действии субмиллиметрового излучения лазера на свободных электронах, характеризующегося малой энергией (~0.01 эВ 90.3 ккал/м), сравнимой с энергией дисперсионного взаимодействия, что меньше энергии ковалентных связей [21]. Данное излучение не способно разрушить макромолекулу, но, тем не менее, позволяет переносить их в аэрозольную фазу. При подобном подходе определение молекулярной массы полимера непосредственно их в реальном состоянии (без растворения) очень важно, поскольку такой тип полимеров в большинстве своем мало растворим в органических растворителях.

Исследования методом ГПХ выполняли на хроматографе фирмы “Waters”, колонка – U-Styragel Linear, рефрактометрический детектор, растворитель ТГФ.

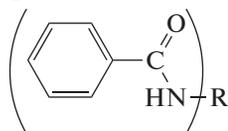
Термомеханический анализ проводили на модифицированном приборе Цейтлина при нагрузке 0.33 МПа, скорость нагревания 100 град/мин.

Термографические исследования осуществляли на синхронном термическом анализаторе STA 449 (“NEZCH”). Скорость нагревания образцов составляла 5–10 град/мин, исследования проводили в атмосфере аргона и на воздухе.

Неориентированные пленочные материалы pripravивали из 5–25%-ных растворов полиамидинов в ДМАА, выливая растворы на стеклянную подложку, которые затем высушивали при температуре 70–80°C в течение 24 ч. Таким образом, получали прозрачные и эластичные пленки.

Компрессионные пресс-материалы готовили прямым прессованием порошкообразного поли-

Таблица 1. Элементарный состав, выход и температуры плавления бис-бензамидов



Образец	Бис-бензамиды	Выход, %	Элементарный состав найденно/вычислено			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Лите- ратура*
			С	Н	Н		
1	 $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	86	80.62/79.70	5.05/5.01	6.06/6.22	244– 245 >250	[14]
2	 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	81	76.44/75.81	4.94/4.21	6.85/6.32	250– 252 >265	[16]
3	 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	68	79.56/78.43	5.14/4.76	7.13/6.66	>335	[17]
4	 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	79	75.92/75.45	5.10/4.87	8.85/8.49	>325	[18]– [20]

*Приведены ссылки на синтез данных соединений различными методами

амидина (без наполнителя). Температура прессования равна 250–350°C при удельном давлении 75–90 МПа.

Пропиткой стеклоткани марки ТС-8/3-250 раствором 20–30%-ного полиамидина в ДМАА и N-метилпирролидоне получали конструкционные стеклопластики. Образцы сушили при температуре 100°C. Содержание полиамидина в композитах составляло 25–30%. Полученные препреги прессовали при температуре 250–350°C и давлении 5 МПа.

Прочность при разрыве пленочных материалов определяли по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) при скорости движения захватов 10 мм/мин, прочность при разрыве пресс-материалов – по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2: 2012), где образец представляет стандартную лопатку размером 5А, при

скорости движения захватов 100 мм/мин. Прочность при статистическом и трехточечном изгибе находили по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178: 2010) на универсальной разрывной машине “Instron 3367” (США).

Ударную вязкость определяли на маятниковом копре ПСВ-0.4 (образец размерами 50 × 6 × 4 мм).

Твердость оценивали по ГОСТ 4670-2015 (ISO 2019-1: 2001) на прессе Бринелля, индентер 5 мм.

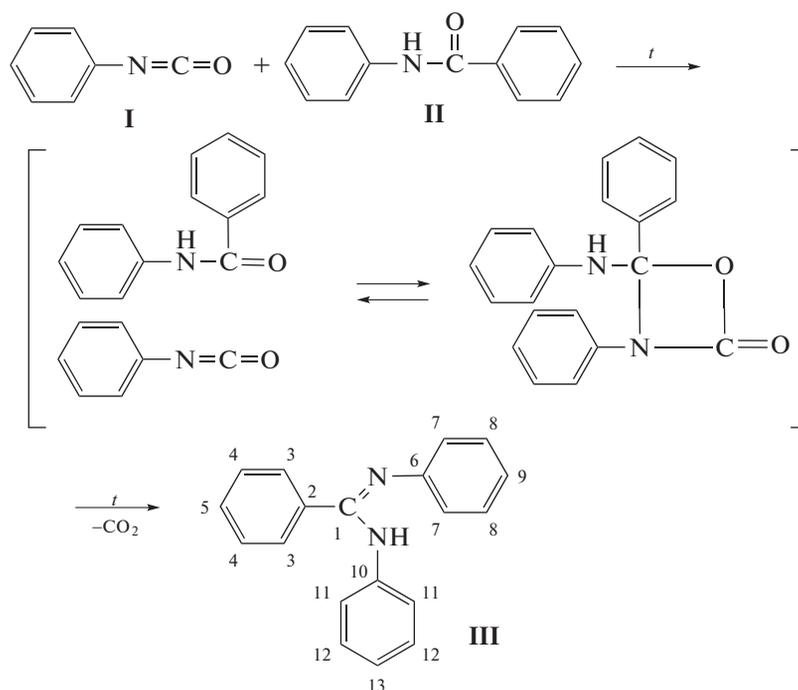
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами [22] была показана возможность синтеза ароматических полиамидинов конденсацией бензойной кислоты и 4,4'-дифенилме-

тандиизоцианата. Амид, который образуется в результате реакции, взаимодействует со второй изоцианатной группой по механизму [2+2]-циклоприсоединения.

Для подтверждения возможного механизма синтеза полиамидинов на основе диизоцианатов и *бис*-бензамидов была изучена реакция термической конденсации стехиометрических количеств фенилизоцианата (I) с бензанилидом (II) при последовательном повышении температуры синтеза до 180°C в течение 4–6 ч.

Модельную реакцию можно рассматривать как [2+2]-циклоприсоединение, которая характерна для органических соединений имеющих последовательные двойные связи. Данная реакция является одностадийной, и процесс связан с одновременным образованием двух новых σ -связей в высокоупорядоченном переходном состоянии. Далее, в результате декарбоксилирования завершается процесс образования N,N'-дифенилбензамидина (III), который моделирует элементарное звено ароматического полиамидина:



Строение синтезированного модельного соединения III подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Найдено, %: С 83.31; Н 5.54; N 10.18.

Для C₁₉H₁₆N₂

вычислено, %: С 83.79; Н 5.92; N 10.28.

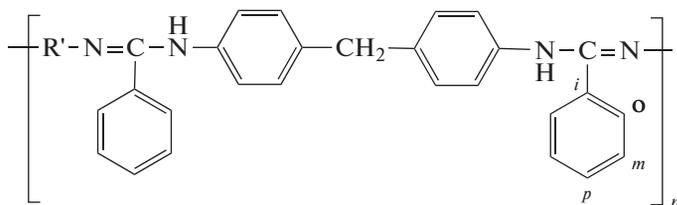
В полученных ИК-спектрах соединения III имеются колебания группы NH при 3400–3200 см⁻¹, где максимум поглощения проявляется при 3350–3300 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям данной группы. Поглощение 1570–1560 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям групп NH, а неплоскостные деформационные колебания СН ароматических ядер проявляются в области поглощения при 760 и 710 см⁻¹, которые являются характерными для монозамещенных бензольных колец. Интенсивный пик

поглощения в диапазоне 1650–1635 см⁻¹ относится к двойной связи групп C=N амидина.

Модельное соединение III в спектре ЯМР ¹H обнаруживает мультиплет протонов ароматических ядер в области слабого поля $\delta = 7.35\text{--}7.38$ м.д. Протоны группы NH дают сигнал в области 9.0–9.4 м.д., проявляясь в виде широкого сигнала.

В спектре ЯМР ¹³C соединения III резонансные сигналы расположены при $\delta = 154.5$ м.д. (C₁); углеродные атомы, характерные для ароматических ядер, наблюдаются при 135.5, 135.9 м.д. (C₂, C₈, C₁₂); 129.4 м.д. (C₃, C₄, C₅, C₉, C₁₃); 144.1 м.д. (C₆, C₁₀); 120.37, 121.2 м.д. (C₇, C₁₁).

Строение и свойства соединения III идентичны показателям N,N'-дифенилбензамидина, полученного конденсацией N-фенилбензимидаилхлорида с анилином [9, 13]. При определении температуры плавления их смеси депрессии нет.

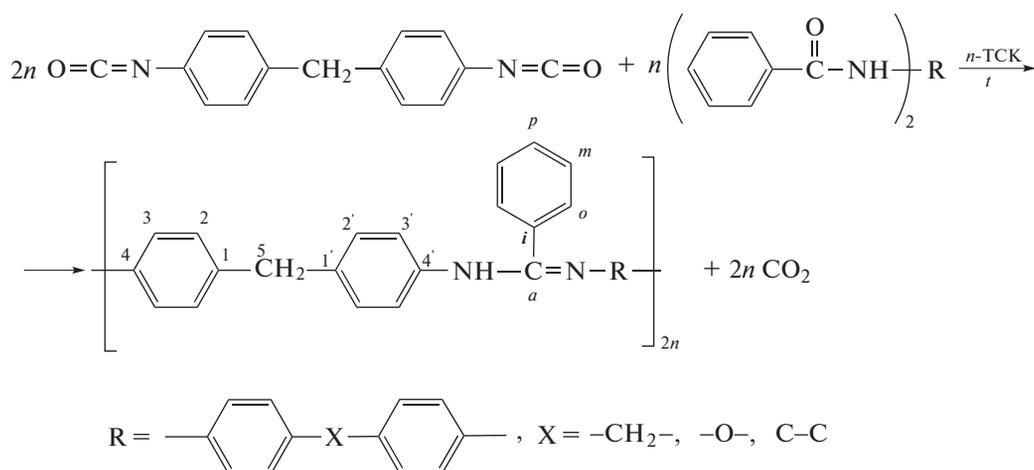
Таблица 2. Полученные полиамидины на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бис-бензамида общей формулы

№	R'	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$M_w \times 10^{-3}$
1		95–97	0.90	—
2		92–98	0.93	11.3* 10.9**
3		90–95	0.63	—
4		89–90	0.72	—

* M_w , определение методом неразрушающей абляции, ** M_w , определение методом ГПХ, $\eta_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость определена в растворе ДМФА.

Проанализировав полученные данные по изучению модельной реакции, мы сочли возможным перейти к синтезу ароматических полиамидинов

на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (IV) и бензоилированных диаминов в соответствии со схемой



(*n* -ТСК *n*-толуолсульфокислота).

Синтез полиамидинов выполняли в расплаве указанных мономеров, в атмосфере инертного газа, с повышением температуры до 250°C. Реакцию проводили в течение 10–12 ч.

Полученные полимеры (табл. 2, полимеры 1–4) с выходом 89–97% от теоретического, растворимы во многих органических растворителях, включая амидные, а также в концентрированных серной, соляной, уксусной и муравьиной кислотах.

Строение полимера на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 4,4'-метилена-бис-(*N*-фенилбензамида) подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР ¹³C.

Найдено, %: С 84.60; Н 6.35; N 9.75.

Для C₂₀H₁₆N₂

вычислено %: С 84.50; Н 6.40; N 9.86.

Таблица 3. Термические характеристики полиимидинов

Образец (по табл. 2)	Температура размягчения*, °С	Температура начала разложения**, °С	
		воздух	аргон
1	240–245	355	–
2	260–270	370	460
3	280–290	395	490
4	300–305	450–455	500–505

* Температура 5%-ной деформации.

** Температура 5%-ной потери массы.

В ИК-спектре полиамидинов наблюдаются поглощения при 1640 см⁻¹ двойной связи С=N; 1335 см⁻¹ связи С–N; 1220 см⁻¹ (С(Ph)–N); 3400 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям групп NH; 1410 и 1500 см⁻¹ соответствуют ароматическим связям С–С; 840 см⁻¹ – внеплоскостные 1,4-дизамещенные ароматические ядра; 760 и 710 см⁻¹ – монозамещенные С–Н.

При сравнении ИК-спектров полиамидинов и модельного соединения III наблюдается уширение и смещение полос поглощения связей NH в низкочастотную область до 3400 см⁻¹, что, по всей вероятности, связано с межмолекулярными водородными связями вторичной группы NH с атомом азота группы С=C амидиновых фрагментов или amino-иминной водородной связью. В ИК-спектрах видно, что интенсивность валентных и деформационных колебаний связей С=N, С–N и N–H уменьшается.

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): сигналы атомов углерода ароматических ядер при 134.7 С (1), С (1'); 128.3, 121.2 С (2), С (2'); 121.2 С (3), 120.37 С (3'), 147.3 С (4), 144.1 С (4'); сигналы атомов углерода метиленовой группы при 39.9, 40.1 С (5); сигналы атомов углерода амидинового фрагмента при 154.5 С (а), 135.5, 135.9 С (i), 128.6, 129.0, 129.4 С (орто, мета, пара) [22].

Химическая стойкость полиамидинов была исследована по показателям приведенной вязкости η_{пр} до и после обработки их растворами кислот и щелочей, нагреванием до 100°С в течение 4 ч. Вязкость полимера 2 (табл. 2), после выдерж-

ки в концентрированных растворах H₂SO₄, HCl, HCOOH, CH₃COOH, CCl₃COOH снижается незначительно (6–8% от исходного), тогда как в концентрированном водном растворе NaOH вязкость снижается до 0.15–0.20 дл/г, что свидетельствует об эффективном щелочном гидролизе, протекающем с разрушением макромолекулярной цепи, по-видимому, по связям С–N и С=N амидинового фрагмента.

Изучены температуры пластической деформации полиамидинов, которая наступает в области 240–300°С. Для исследованных полиамидинов, имеющих в своей цепочке шарнирные мостиковые кислородные и метиленовые группы, температура начала деформации лежит в пределах 240–270°С (табл. 3).

Термическая и термоокислительная устойчивость полученных полиамидинов при деструкции исследовалась методами ДТГА. Экспериментально показано, что температура начала разложения (потеря 5% массы) полиамидинов находится в области 370–380°С (воздух) и 490–505°С (аргон) (табл. 3).

В работах [13, 23, 24] ароматические полиамидины были использованы в качестве синтетических интермедиатов для ароматических полибензимидазолов. Возможность трансформации обусловлена в первую очередь стереохимией амидиновой функции. В спектре ЯМР ¹³C сигналы углеродных атомов в фенильных радикалах при атомах азота идентичны, что свидетельствует о триадной таутомерии, связанной с перемещением протона и двойной связи:

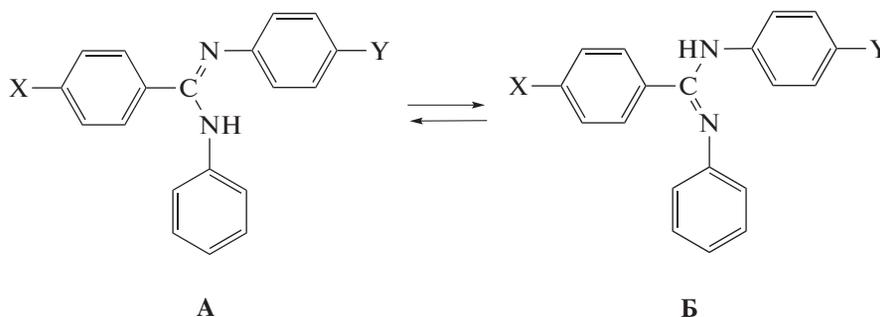


Таблица 4. Физико-механические свойства материалов на основе полиимидинов

Образец (по табл. 2)	Пленочные материалы		Пресс-материалы					Стеклопластики			
	σ_p , МПа	ϵ , %	σ_p , МПа	ϵ , %	$\sigma_{из}$, МПа	a , кДж/м ²	НВ МПа	σ_p , МПа	$\sigma_{из}$, МПа	E , МПа	σ , МПа
1	95–110	1–9	70–75	4–5	90–100	11.0–12.2	400–440	435–458	590–620	2250–2310	2930–3180
2	90–105	1–9	70–75	4–5	90–100	11.0–13.5	400–460	430–450	585–615	2150–2250	2850–3000
3	85–95	6–8	70–75	4–5	80–90	10.2–11.4	420–470	–	–	–	–
4	85–95	6–8	–	–	–	–	–	420–430	520–540	2100–2200	2500–2850

Примечание. σ_p – модуль упругости при разрыве; ϵ – разрушающее напряжение при разрыве; a – ударная нагрузка; НВ – твердость на Бринеллю; E – модуль упругости при растяжении; $\sigma_{из}$ – модуль упругости при изгибе

Для наиболее выгодной структуры А были выполнены расчеты реакционной способности молекулы по методу молекулярных орбиталей SNDO/2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что значение порядка связи N–N является наименьшей величиной (0.879), тогда как наибольший положительный заряд сконцентрирован на амидиновом протоне (+0.160). В фенильном заместителе у атома азота наиболее реакционным центром является *орто*-положение (–0.078). Таким образом, относительная химическая активность амидиновой функции обусловлена наличием слабой связи N–N и способностью фенильного радикала при атоме азота к реакциям электрофильного замещения в *орто*-положение. Эти результаты подтверждают предложенный ранее [13, 24] механизм трансформации полиамидинов в ароматические полибензимидазолы.

Несмотря на то, что полиамидины являются полимерными интермедиатами соответствующих ароматических полибензимидазолов, они имеют комплекс собственных полезных свойств и самостоятельно могут приобрести большую прикладную значимость.

Все полученные таким образом полиамидины обладают хорошей растворимостью, что открывает большие возможности получать конечные продукты непосредственно из растворов. Термические характеристики полимеров позволяют повысить вероятность их переработки в изделия методом горячего прессования без деструкции.

Для полученных новых полимерных материалов были изучены физико-механические свойства (табл. 4).

Исследования механической прочности пленок полиамидинов показали, что даже в неориентированном состоянии они достаточно высоки. Данные табл. 2 и 4 свидетельствуют о том, что пленки 1, 2 имеют высокие прочностные показатели. Показано, что существует прямая зависимость прочностных свойств пленочных материалов от величины приведенной вязкости растворов полимеров. Это может означать, что увеличение мо-

лекулярной массы позволяет повысить физико-механические свойства конечных продуктов.

Полученные из полиамидинов компрессионные материалы, как и пленки, имеют довольно высокие показатели физико-механических свойств (табл. 4).

Пресс-материалы на основе синтезированных полиамидинов могут выдержать довольно значительные ударные нагрузки в пределах от 10.2 до 13.5 кДж/м² и находятся в одном ряду с известными промышленными полигетероариленами. Также для полиамидинов типична высокая твердость в пределах 400–470 МПа, что можно сравнить также с твердостью полигетероариленов и некоторых металлов.

Хорошая растворимость полиамидинов в неорганических и органических кислотах, которые являются распространенными промышленными растворителями, позволяет получать высококонцентрированные растворы и в совокупности с высокими термическими показателями данных полимеров можно надеяться на применение их в качестве связующих для термостойких стеклопластиков конструкционного назначения.

Высокие значения физико-механических характеристик стеклопластиков на основе полиамидинов, такие как прочность при статическом изгибе, превосходят прочность стеклопластиков на основе эпоксидных смол [25], полисилоксанов [26] и сравнимы с материалами на основе ароматических полиамидов [27] и полибензимидазолов [28].

Ароматические полиамидины предлагается использовать в качестве интермедиатов для полибензимидазолов, обладающих высокими значениями тепло- и термостойкости [4, 29, 30], получать донорно-акцепторные комплексы [31], применять для медицинских целей [2, 32] и т.д. Очень важно, что синтезируемые ароматические полиамидины могут составить конкуренцию известным промышленным полигетероариленам, поскольку обладают целым комплексом важных и полезных свойств, а также превосходят по ряду

термических и физико-механических характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены свойства ароматических полиамидинов на основе реакции 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бис-амидов. На модельной реакции дифенилдиизоцианата с бензамидом показано, что полимерообразование является одностадийным процессом, и его можно рассматривать как [2+2]-циклоприсоединение, включающее согласованный процесс образования двух новых σ -связей в переходном состоянии, образование полиамидина происходит в результате декарбоксилирования. Благодаря доступности исходных материалов, простоте синтеза, хорошей растворимости появляются возможности получения полимеров и материалов традиционными промышленными способами. Достаточно большой интервал между показателями тепло- и термостойкости полученных полимеров открывает хорошие возможности переработки их в изделия современными промышленными методами. Полученные пленочные материалы и стеклопластики на основе полиамидинов имеют высокие физико-механические показатели, не уступающие промышленным материалам на основе полиамидов и полибензимидазолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishikawa T.* // Superbases for organic synthesis: Guanidines, amidines, phosphazenes and related organocatalysts. Chichester: Wiley, 2009.
2. *Глушков Р.Г., Модникова Г.А., Львов А.И., Крылова Л.Ю., Пушкина Т.В., Гуськова Т.А., Соловьева Н.П.* // Pharmaceut. Chem. J. 2004. Т. 38. № 8. С. 16.
3. *Aly A.A., Brase S., Goma M.A.-M.* // Arkivoc. 2018. Pt. VI. P. 85.
4. *Mogonov D.M., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A., Ochirov O.S., Tonevitsky Y.V.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 10. P. 1937.
5. *Tang R., Ji W., Wang Ch.* // Polymer. 2011. V. 52. P. 921.
6. *Mart H., Oertel U., Komber H., Haussler L., Bohme F.* // Macromolecules. 2005. V. 35. P. 8051.
7. *Böhme F., Klinger C., Komber H., Häussler L., Jehnichen D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 6. P. 929.
8. *Grundmann C., Kreuzberger A.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 38. № 134. P. 425.
9. *Kurita K., Kusayama I., Iwakura Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. № 9. P. 2163.
10. *Ogato S., Kakimoto M., Imai Y.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 12. P. 835
11. *Burdukovskii V.F., Kholkhoev B.Ch.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 61.
12. *Grundmann C., Kreuzberger A.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 38. № 134. P. 425.
13. *Tonevitsky Y.V., Mogonov D.M., Sanzhizhapov D.B., Doroshenko Yu.E., Khakhinov V.V., Samsonova V.G., Botoeva S.O.* // Polymer Science B. 2000. V. 42. № 5–6. P. 146.
14. *Митченко Ю.И., Краснов Е.П., Долгов А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 15. № 5. С. 367.
15. *Могнонов Д.М., Тоневицкий Ю.В., Аюрова О.Ж., Ильина О.В., Корнопольцев В.Н.* // Вопр. материаловедения. 2018. Т. 94. № 4. С. 151.
16. *Цейтлин Г.М., Токарев Б.В., Кулагин В.Н.* // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 5. С. 1075.
17. *Katritzky A.R., Chapman A.J., Millet G.H.* // J. Chem. Soc. 1980. № 1. P. 2743.
18. *Konovalova S.A., Avdeenko A.P., Santalova A.A., Palamarchuk G.V., D'yakovenko V.V., Shishkin O.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2015. V. 51. № 1. P. 42.
19. *Carrilho R.M., Almeida A.R., Kiss M., Kollar L., Skoda-Foldes R., Dabrowski J.M., Moreno M.J.S.M., Pereira M.M.* // Eur. J. Organ. Chem. 2015. V. 2015. № 8. P. 1840.
20. *Cheng N., Yan Q., Liu S., Zhao D.* // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. № 20. P. 4265.
21. *Kozlov A.S., Petrov A.K., Mogonov D.M., Burdukovskii V.F., Kholkhoev B.Ch., Ochirov B.D.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 4. P. 285.
22. *Mogonov D.M., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A., Ochirov O.S., Tonevitsky Y.V.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 10. P. 1937.
23. *Toktonov A.V., Mogonov D.M., Mazurevskaya Zh.P., Botoeva S.O.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 1. P. 1.
24. *Могнонов Д.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2002.
25. *Клебанов М.С.* // Пласт. массы. 2020. № 3–4. С. 60.
26. *Михайлин Ю.А.* // Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
27. *Виноградова С.В., Васнев В.А.* // Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
28. *Mogonov D.M., Ayurova O.Z., Il'ina O.V., Khakhinov V.V.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 10. P. 1903.
29. *Тоневицкий Ю.В., Могнонов Д.М., Санжигжапов Д.Б., Мазуревская Ж.П., Токтонов А.В.* // Russ. Chem. Bull. 1999. № 3. С. 626.
30. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.
31. *Savitsky A.O., Tekovtsev A.V., Lukoshkin V.N., Bohme F.* // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 10. P. 1895.
32. *Sharavaran K., Komber H., Fischer D., Bohme F.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 2127.

УДК 541.64:536.7:547(796+995.1)

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА НА ХИТОЗАН

© 2023 г. В. Н. Кижняев^{a,*}, И. Д. Балаховцев^a, М. В. Пензик^a,
Ф. А. Покатилов^a, О. А. Эдельштейн^a

^aИркутский государственный университет 664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия

*e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Полимеризацией 5-винилтетразола в условиях радикального инициирования в водных средах в присутствии хитозана получены сетчатые привитые сополимеры, структура которых построена из макромолекул хитозана, сшитых цепочечными фрагментами поли-5-винилтетразола. Установлено, что полимеризации предшествует образование солеподобного продукта между макромолекулами хитозана и виниловым мономером, что сказывается на его полимеризационной активности. Получаемые привитые сополимеры склонны к ограниченному набуханию в воде с образованием рН-чувствительных гидрогелей амфолитной природы.

DOI: 10.31857/S2308113923700523, EDN: QOJDTF

Полисахарид хитозан служит уникальной базой для создания полимерных материалов различного назначения [1–3]. Это обусловлено совокупностью трех важнейших составляющих, которые выделяют хитозан из среды прочих природных и синтетических полимеров. Во-первых, его источником служит возобновляемое, практически неисчерпаемое природное сырье — хитин, деацетилированным производным которого и является хитозан. Во-вторых, хитозан обладает набором ценных в практическом отношении свойств: отсутствием токсичности, биосовместимостью, способностью к биодеструкции, химической и физиологической активностями [4–6]. В-третьих, полисахарид содержит в своей структуре гидроксильные и аминогруппы и является реакционным в химическом отношении соединением, что открывает широчайшие возможности его химической модификации и получения новых функциональных полимерных материалов [7–11]. Один из вариантов модификации хитозана — введение в его полимерную структуру в качестве боковых заместителей полиазотистых гетероциклических фрагментов, в частности, тетразолных циклов [12–15]. Сам по себе тетразол и его производные — это соединения с чрезвычайно интересными свойствами. Обладая широким спектром физиологической активности, производные тетразола используются при создании лекарственных препаратов с разнообразным терапевтическим действием [16–18]. В этой связи синтез полимеров, сочетающих свойства полисахарида и тетразолного фрагмента, представляет

ся весьма перспективным направлением в области создания лекарственных субстанций, в том числе и так называемых “умных” лекарств регулируемого и направленного действия [13, 14]. Кроме того, полимерные соединения, в том числе и на основе полисахаридов, содержащих в своей структуре N–H незамещенные тетразолные циклы, проявляют свойства полиэлектролитов, обладают комплексообразующей способностью по отношению к объектам неорганической и органической природы, высокой реакционной способностью [19–22], что предполагает перспективы дальнейшей модификации и практического применения тетразолсодержащих полисахаридов. Наиболее популярным модификационным подходом введения тетразолного цикла в макромолекулярную структуру хитозана (или хитина) является цепочка превращений, включающая цианоэтилирование исходного полисахарида с последующей трансформацией нитрильных фрагментов в тетразолные циклы [13, 14, 23, 24]. В этом случае боковой гетероциклический заместитель представляет собой N–H незамещенный тетразолный цикл, наиболее интересный с точки зрения придания полисахаридам новых свойств (кислотных, полиэлектролитных, комплексообразующих, физиологических, реакционных). Еще одним вариантом модификации хитозана, позволяющим объединить свойства природного и синтетического тетразолсодержащего полимеров, может служить привитая сополимеризация виниловых производных тетразола на хитозан. Указанный подход сочетания в структуре гетеро-

цепных и карбоцепных макромолекулярных фрагментов довольно широко используется для улучшения имеющихся или придания новых свойств биополимерам [11, 25]. Нередко продуктами привитой сополимеризации, даже в отсутствие специальных сшивающих агентов, являются не разветвленные, а сетчатые полимеры, склонные к ограниченному набуханию в жидкостях различной природы с образованием гелей. Так, в условиях радикального инициирования с использованием классических инициаторов ДАК, персульфата калия и окислительно-восстановительных систем [26–29], солей церия (4+) [30–33], а также γ -излучения [34–37] и микроволнового излучения [38], осуществлен синтез привитых сополимеров широкого ряда виниловых мономеров на хитозан с богатым набором интересных с практической стороны свойств. В зависимости от природы прививаемых на основную макромолекулу хитозана поливиниловых цепей получаемые сополимеры проявляют свойства суперсорбентов [39–43], рН- и термочувствительных полимеров [44–48], эффективных сорбентов экологически опасных ионов металлов [49, 50], стабилизаторов наночастиц [51–53], полимерных матриц для направленной и регулируемой доставки лекарственных субстанций в живом организме [46–48, 52, 54]. Можно было ожидать, что совмещение аналогичным способом в структуре привитого сополимера основных макромолекулярных цепей хитозана и боковых цепочечных фрагментов, несущих N–H незамещенные тетразольные циклы, существенно расширит диапазон свойств биополимера, в частности, определяющих перспективы его медико-биологического применения.

В настоящей работе приведены результаты исследования привитой полимеризации 5-винилтетразола (ВТ) на хитозан в условиях радикального инициирования и некоторые свойства получаемых привитых сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий образец хитозана (“Aldrich”) со степенью деацетилирования 63% и молекулярной массой 2×10^5 . ВТ ($T_{пл} = 126^\circ\text{C}$) очищали возгонкой под вакуумом, радикальные инициаторы персульфат калия и ДАК перекристаллизовывали из воды и этанола соответственно. Поли-5-винилтетразол (ПВТ) с молекулярной массой 2×10^5 получали полимеризацией ВТ в ацетонитриле под действием ДАК при 60°C .

Соль хитозана с ВТ синтезировали посредством растворения полисахарида в водном растворе винилового мономера, взятого в небольшом молярном избытке по отношению к хитоза-

ну, при комнатной температуре. Из водного раствора соль выделяли высаживанием в ацетон. После многократного промывания ацетоном от не вступившего в реакцию ВТ соль в виде вязкой желтоватой массы сушили под вакуумом для удаления растворителей. Синтез интерполимерного комплекса, стабилизируемого ионными связями, осуществляли смешением водных растворов гидрохлорида хитозана и натриевой соли ПВТ с равной концентрацией 0.001 осново-моль/л. Состав образующегося комплекса определяли по изменению мутности раствора смеси полиэлектролитов при последовательном добавлении раствора ПВТ к раствору хитозана при помощи фотоколориметра (КФК-2).

Полимеризацию ВТ в присутствии хитозана в условиях радикального инициирования проводили ампульным методом в инертной среде при 60°C . Реакционную смесь готовили растворением хитозана в растворах ВТ в воде или смесях воды с ДМФА. Концентрация хитозана в различных опытах составляла 1–2%, мольное соотношение полисахарид : виниловый мономер варьировали в зависимости от целей эксперимента. Затем в систему добавляли предварительно приготовленный раствор инициатора (персульфата калия в воде, а ДАК в ДМФА) с учетом заданной концентрации инициатора 10^{-3} моль/л. Реакционную массу загружали в ампулу, продували аргоном, запаивали и выдерживали в термостате 24 ч. Для кинетических исследований время полимеризации варьировали в интервале 0.5–6.0 ч. Полученные в результате продукты полимеризации последовательно промывали ДМФА, 0.1 М HCl и водой с целью удаления непрореагировавшего винилового мономера и не связанных между собой хитозана и образовавшегося ПВТ. Нерастворимый осадок привитого сополимера сушили в вакууме до постоянной массы. При кинетических исследованиях экстрагированный из сополимера с использованием ДМФА несвязанный ПВТ высаживали в 0.1 М HCl, промывали и высушивали под вакуумом. Состав образующихся привитых сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа на содержание азота с учетом степени деацетилирования исходного хитозана. Элементный анализ образцов полимеров осуществляли с использованием CHN-анализатора FLASH BA 1112 Series. Степень прививки ВТ к хитозану определяли из данных по составу сополимера. Молекулярную массу привитых к хитозану цепей ПВТ оценивали с помощью методики [29], предполагающей предварительную деструкцию макромолекул хитозана действием на привитой сополимер NaNO_2 совместно с HCl в водной среде. Полученный подобным способом ПВТ растворим в 5М водном растворе роданида аммония. По известным константам уравнения Марка–Куна–Хаувинка для указанного раствора ПВТ при 20°C

($K = 7.1 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0.64$ [19]) вискозиметрическим методом определяли среднюю молекулярную массу боковых тетразолсодержащих полимерных цепей. Степень набухания сетчатых привитых сополимеров в различных жидкостях находили гравиметрическим методом и вычисляли по формуле

$$K_{\text{наб}} = (m_{\text{г}} - m_{\text{п}})/m_{\text{п}},$$

где $m_{\text{г}}$ и $m_{\text{п}}$ — массы набухшего гидрогеля и сухого полимера соответственно.

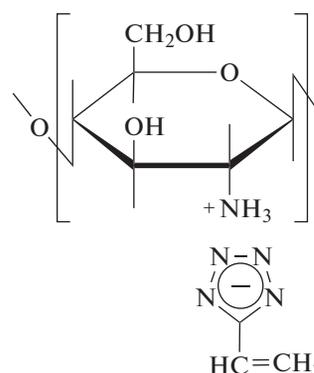
Термогравиметрический анализ тщательно высушенных образцов полимерных продуктов проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра “STA 449 F3 Jupiter” (“Netzsch”) в динамическом режиме при скорости нагревания 10 град/мин в инертной среде. Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H соли ВТ с хитозаном в растворе ДМСО- d_6 , регистрировали на спектрометре “Varian VXR-500”. ИК-спектры пленок и УФ-спектры водных растворов соли ВТ с хитозаном регистрировали на спектрометре “Infracum FT-801” и спектрофотометре СФ-200 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор ВТ в качестве прививаемого мономера обусловлен возможностью получения привитых сополимеров амфолитной природы, чему должно способствовать наличие основных аминогрупп в макромолекуле полисахарида и кислотные свойства N—N незамещенных тетразольных циклов в формируемых боковых полимерных цепочках. Однако различная кислотно-основная природа компонентов полимеризационной системы хитозан—ВТ обуславливает некоторую специфичность процесса привитой полимеризации в водной среде. Так, возможно образование солеподобных продуктов между мономерными звеньями полисахарида и винилового мономера. В свою очередь связывание мономера полимерной матрицей предполагает протекание матричной полимеризации винилового мономера с образованием не привитого сополимера, а интерполимерного комплекса между макромолекулами хитозана и образовавшегося в результате полимеризации ПВТ. Более того, встречным синтезом из гидрохлорида хитозана и натриевой соли ПВТ была установлена возможность формирования в водной среде интерполимерного комплекса состава 1 : 1, стабилизированного солевыми связями.

Известно, что не растворимый в воде нативный хитозан хорошо растворим в водных растворах кислот вследствие протонирования аминогрупп. Установлено, что растворимости полисахарида способствует присутствие в водном растворе и ВТ (pK_a 4.1 [55]) в количестве не менее

75% от молярного содержания хитозана. Причиной растворимости является образование солеподобного продукта, который был выделен высаживанием из водного раствора в ацетон.



Результаты элементного анализа выделенной соли хитозана с ВТ (N 17.05%) указывают на ее эквивалентный состав (с учетом степени деацетилирования хитозана). В УФ-спектрах водного раствора соли проявляется полоса поглощения при $\lambda = 224$ нм ($\epsilon = 9500$ л/моль см), принадлежащая винилтетразолат-аниону. В спектрах ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H соли наблюдаются сигналы, характерные для молекулы ВТ в форме аниона: 121.22 (C_{α}), 122.81 (C_{β}), 158.04 (C_5) и 6.75 (H_A), 6.10 (H_B), 5.65 м. д. (H_C). В ИК-спектрах выделенной соли хитозана с ВТ присутствуют полосы поглощения обоих компонентов, в частности, колебания при 1655, 1542, 1447, 1253, 1076 cm^{-1} являются характеристическими для молекулы ВТ. На присутствие в соли молекул ВТ в анионной форме указывают и результаты термогравиметрического анализа. Температурный интервал разложения тетразольного цикла в структуре соли хитозан—ВТ по сравнению с исходным ВТ находится в более высокотемпературной области приблизительно на 30–40°C (рис. 1), что свидетельствует о его повышенной термостабильности.

Это может являться следствием повышения степени ароматичности цикла (т.е. возрастание его стабильности) при переходе в форму тетразолат-аниона. Как следствие, термическое разрушение тетразолат-аниона требует более высоких температур по сравнению с нативной формой тетразольного цикла.

Выделенная соль хитозана с ВТ, представляющая собой желтоватую вязкую массу, после продолжительного хранения на воздухе была снова растворена в воде и подвергнута полимеризации под действием персульфата калия. Образование продукта полимеризации указывает на сохранение винилового фрагмента ВТ, вошедшего в состав соли. Кроме того, серией опытов было установлено, что в отличие от акриловой кислоты [56] для ВТ не характерно протекание реакции Михаэля — присоединения молекулы мономера по

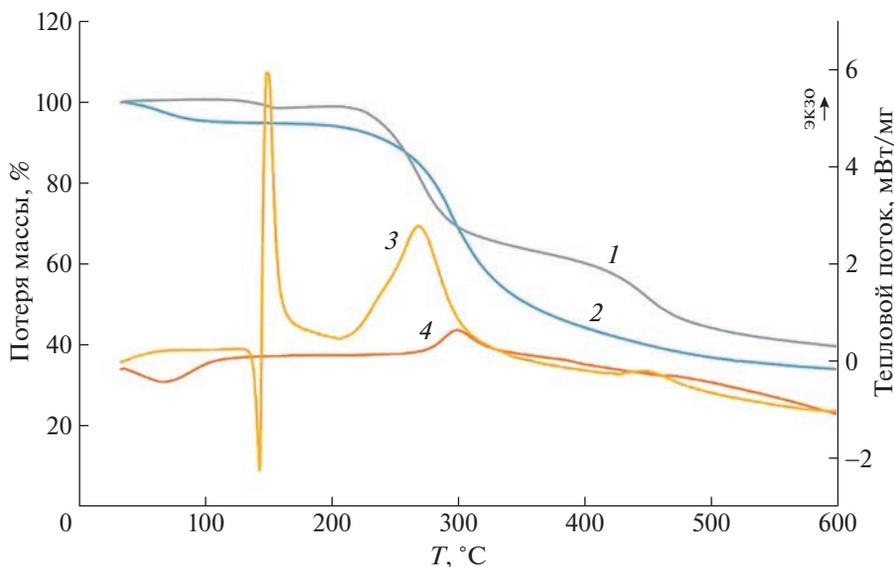


Рис. 1. Кривые ТГА (1, 2) и ДСК (3, 4) VT (1, 3) и соли VT с хитозаном (2, 4). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

кратной связи C=C к аминогруппе глюкозаминного цикла.

Таким образом, в условиях прививочной полимеризации VT на хитозан в водной среде участники реакции находятся в виде полимер-мономерной соли. Для иницирования полимеризации использовали персульфат калия и ДАК в концентрациях 10^{-3} моль/л, что, согласно литературным данным, не приводит к деструктивным процессам в макромолекулах полисахарида. В воде полимеризация уже на начальных стадиях характеризуется потерей текучести системы и образованием геля, который по ходу процесса коллапсирует с выделением избыточного растворителя. Использование ДМФА в смеси с водой преследовало цель исключить явление гелеобразования в ходе полимеризации, поскольку ДМФА является растворителем для ПВТ. Однако добавление к воде ДМФА не позволило избежать образования геля, но исключило его синерезис по мере протекания реакции. Некоторые закономерности полимеризации и состав получаемых продуктов представлены в табл. 1.

Отмечено, что с увеличением содержания винилового мономера в исходной смеси возрастает степень прививки и доля звеньев VT в образующемся привитом сополимере. Однако во всех случаях содержание звеньев VT в привитом сополимере ниже, чем содержание винилового мономера в исходной смеси вследствие образования в ходе полимеризации не связанного с полисахаридом гомополимера VT. Добавление к воде ДМФА при использовании в качестве инициатора персульфата калия не влияет ни на степень прививки, ни на состав получаемого полимерного про-

дукта. Известно, что полимеризация VT в воде в присутствии персульфата калия может протекать и в отсутствие термического распада инициатора при комнатной температуре вследствие окислительно-восстановительного взаимодействия между мономером и инициатором [19]. Аналогичный процесс низкотемпературной полимеризации VT проявляется и в присутствии хитозана со всеми закономерностями, отмеченными для полимеризации при повышенной температуре. Полимеризация VT в присутствии хитозана в 0.1 M растворе соляной кислоты, где исключено образование соли между полисахаридом и виниловым мономером, не сопровождается гелеобразованием системы, а протекает гетерогенно с выделением творожистого осадка. Отмытые соответствующим образом от не связанных между собой хитозана и гомополимера VT полимерные продукты характеризуются гораздо меньшей степенью прививки по сравнению с аналогичными образцами, полученными в воде. Уменьшению степени прививки VT на хитозан способствует использование в качестве инициатора ДАК.

Исследование кинетических закономерностей полимеризации VT в присутствии хитозана в водной среде при мольном соотношении компонентов 1 : 1, [VT] = 0.1 моль/л, [персульфат калия] = 10^{-3} моль/л и 60°C показало, что процесс заканчивается приблизительно за 2 ч с практически количественной конверсией мономера (суммарный выход ПВТ, связанного и не связанного с хитозаном, приближается к 100%) (рис. 2).

Исходя из кинетических кривых с учетом суммарного выхода тетразолсодержащего полимера была определена скорость привитой полимериза-

Таблица 1. Условия и результаты привитой полимеризации ВТ на хитозан (персульфат калия, 60°C, 24 ч)

Состав исходной смеси, мол. доли		Растворитель	Степень прививки, %	Содержание азота, %	Состав сополимера, мол. доли		Тепловой эффект разложения, Дж/г
хитозан	ВТ				хитозан	ВТ	
0.57	0.43	H ₂ O	39	21.1	0.58	0.42	446
0.5	0.50	H ₂ O	78	29.6	0.41	0.59	—
0.33	0.67	H ₂ O	108	31.7	0.37	0.63	645
0.2	0.80	H ₂ O	150	37.8	0.26	0.74	693
0.1	0.90	H ₂ O	284	45.1	0.17	0.83	737
0.5	0.50	H ₂ O : ДМФА (2:1)	79	30.0	0.38	0.62	—
0.5	0.50	0.1N HCl	38	20.9	0.61	0.39	—
0.2	0.80	0.1N HCl	80	30.1	0.40	0.60	—
0.5	0.50	H ₂ O*	77	29.3	0.40	0.60	—
0.1	0.90	H ₂ O*	315	50.1	0.11	0.89	—
0.5	0.50	H ₂ O : ДМФА** (3:2)	55	25.1	0.50	0.50	—
0.5	0.50	H ₂ O : ДМФА** (1:1)	56	25.5	0.49	0.51	—

*Температура полимеризации 25°C.

** Инициатор ДАК.

ции, равная 1.19×10^{-5} моль/л с. Принимая значение константы иницирования полимеризации ВТ в водной среде под действием персульфата калия равным $0.27 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [19] (допуская отсутствие влияния хитозана на k_i), был рассчитан параметр полимеризационной активности ВТ $k_p/k_o^{0.5} = 2.31 \text{ (л/моль с)}^{0.5}$. Сравнение с аналогичным параметром полимеризации ВТ в отсутствие хитозана ($k_p/k_o^{0.5} = 1.82 \text{ (л/моль с)}^{0.5}$ [19]) позволяет сделать вывод об активирующем действии предварительной ассоциации винилового мономера на полимерной матрице.

Исходя из особенностей полимеризационной системы ВТ–хитозан, можно было ожидать два варианта развития процесса полимеризации и строения получаемого полимерного продукта. Классический вариант привитой полимеризации предполагает формирование разветвленного полимера, основная полимерная цепь которого представляет собой макромолекулу хитозана, а боковые полимерные ответвления – цепи образующегося ПВТ. Причем в условиях радикального иницирования прививка карбоцепочечных фрагментов к хитозану возможна как по амино-, так и по гидроксильным группам. Возможность матричной полимеризации ВТ, связанного посредством солеобразования с хитозаном, предпо-

лагает образование интерполимерного комплекса между макромолекулами хитозана и образующегося ПВТ.

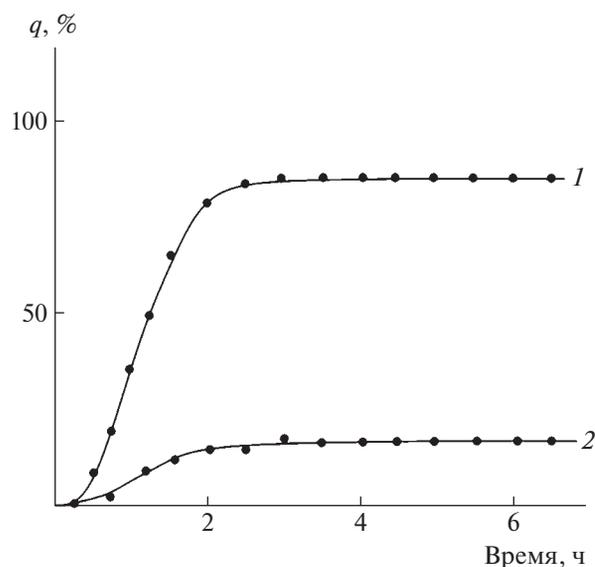
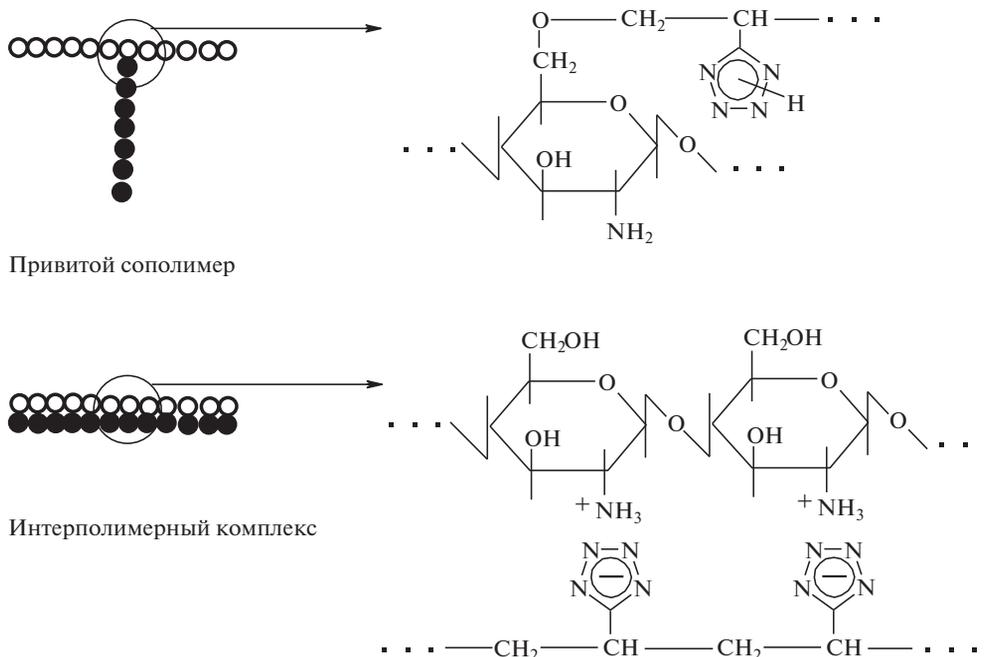


Рис. 2. Зависимость конверсии q от продолжительности полимеризации ВТ в воде в присутствии хитозана: 1 – привитой ПВТ, 2 – несвязанный ПВТ. Здесь и на рис. 4 условия полимеризации: $[\text{ВТ}] = 0.1$ моль/л, $[\text{персульфат калия}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ВТ}] : [\text{хитозан}] = 1$, $T = 60^\circ\text{C}$.



Однако тот факт, что процесс полимеризации сопровождается гелеобразованием реакционной системы, а получаемый полимерный продукт не растворим, а лишь ограниченно набухает в жидкостях (водные растворы HCl, NaOH и низкомолекулярных солей, ДМФА), которые должны были бы растворять разветвленный привитой сополимер и интерполимерный комплекс, свидетельствует в пользу образования привитого сополимера сетчатого строения. Вероятно, рекомбинация привитых к полимерной матрице растущих карбоцепных макрорадикалов приводит к формированию пространственной сетки, построенной из макромолекул хитозана сшитых цепочечными фрагментами ПВТ.

Подтверждением существования последних в структуре привитых сополимеров служат результаты термогравиметрического анализа. Характер термического разложения привитых сополимеров типичен для тетразолсодержащих полимеров [19]; разложение тетразольных циклов сопровождается большим процентом потери массы образца и высоким экзотермическим эффектом (рис. 3). Величина последнего возрастает пропорционально увеличению содержания тетразольных фрагментов в продукте привитой полимеризации (табл. 1). При этом температурный интервал разложения полимерных продуктов (245–255°C) по сравнению с солью VT–хитозан находится в более низкотемпературной области приблизительно на 50°C. Этот факт исключает образование продукта матричной полимеризации – интерполимерного комплекса, в котором гетероциклы тетразолсодержащего полимера должны существовать в анионной форме. В результате приви-

той полимеризации происходит формирование боковых цепочечных фрагментов ПВТ, содержащих неионизованные N–H незамещенные тетразольные циклы. Средняя молекулярная масса ПВТ (т.е. цепочечных фрагментов в привитом сополимере), полученного после деструкции сополимера посредством реакции диазотирования, составила $\sim 1 \times 10^5$.

Тем не менее, нельзя исключать сильного нековалентного (посредством ионных и водородных связей) взаимодействия цепочечных фрагментов макромолекул хитозана и ПВТ, что способствует существенному ужесточению формируемой пространственной сетки. Как следствие, продукты привитой полимеризации VT на хитозан сетчатого строения ограниченно набухают в жидкостях различной природы с образованием гелей с относительно невысокими значениями коэффициентов набухания. Наличие в структуре цепочечных фрагментов обоих компонентов придает сополимерам свойства полиамфолитов, т.е. способность к набуханию в водных средах в кислой и в щелочной областях pH. По изменению коэффициентов набухания образцов сополимеров, синтезированных за разные промежутки времени, можно проследить динамику формирования пространственной сетки в ходе привитой полимеризации. Увеличение продолжительности реакции способствует снижению степеней набухания получаемого сополимера, что является следствием формирования во времени все более жесткой сетчатой структуры (рис. 4).

Соотношение цепочечных фрагментов хитозана и ПВТ в привитом сополимере определяет его сродство по отношению к различным по природе

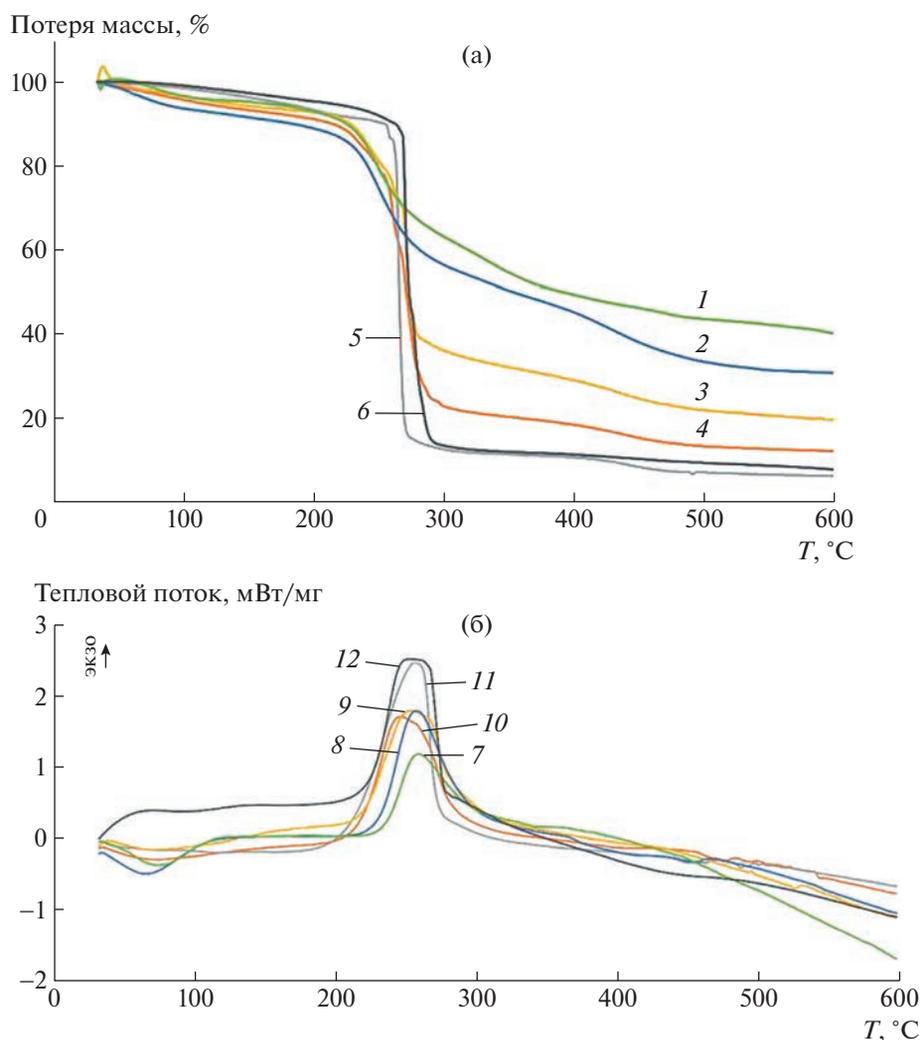


Рис. 3. Кривые ТГА (1–6) и ДСК (7–12) привитых сополимеров с содержанием звеньев ВТ 0.42 (1, 7), 0.63 (2, 8), 0.74 (3, 9), 0.84 мол. долей (4, 10), привитого сополимера после диазотирования (5, 11) и гомополимера ПВТ (6, 12).

жидкостям. Вполне закономерно, что коэффициент набухания сополимера в водном растворе HCl возрастает с увеличением содержания макромолекул полисахарида в пространственной сетке, мономерные звенья которых склонны к ионизации в кислой области вследствие протонирования аминогрупп (рис. 5). Наоборот, увеличение доли цепочечных фрагментов кислотного по природе ПВТ в структуре привитого сополимера способствует повышению степени набухания в водном растворе NaOH и в ДМФА (растворитель для ПВТ).

На абсорбционные свойства привитых сополимеров влияет и среда, использованная при их синтезе. Так, образцы, полученные привитой полимеризацией ВТ на хитозан в смеси H₂O–ДМФА, в которой синерезис формируемого в ходе полимеризации геля выражен в гораздо меньшей сте-

пени, чем в водной среде, способны набухать и в воде при нейтральных значениях pH с образованием гидрогелей с $K_{\text{наб}}$ в диапазоне 20–30.

Таким образом, продемонстрирован еще один подход совмещения в одной полимерной структуре глюкозаминных и тетразольных циклов. Наряду с модификационным способом введения тетразольных циклов в макромолекулярную структуру хитозана [24] это возможно достичь и привитой полимеризацией ВТ в присутствии полисахарида в условиях радикального инициирования. Однако вместо ожидаемых разветвленных полимерных привитых сополимеров были получены сетчатые полимерные продукты, структура которых построена из макромолекул хитозана, сшитых цепочечными фрагментами ПВТ. Синтезируемые привитые сополимеры являются поли-

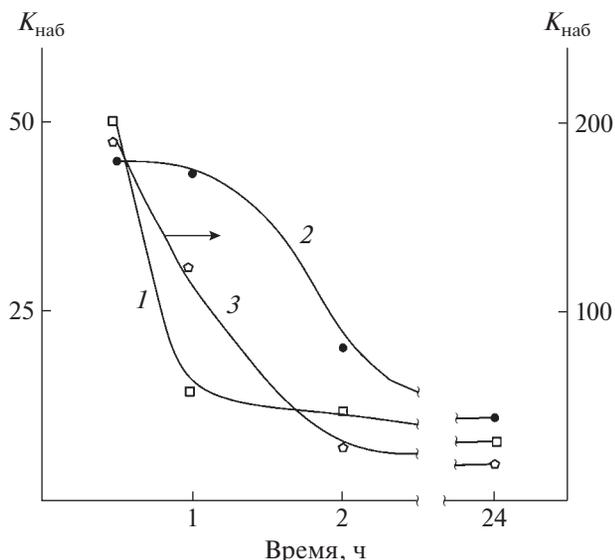


Рис. 4. Степень набухания привитого сополимера ВТ на хитозан в ДМФА (1), 0,1 М НСl (2) и 0,1 М NaOH (3) в зависимости от продолжительности полимеризации.

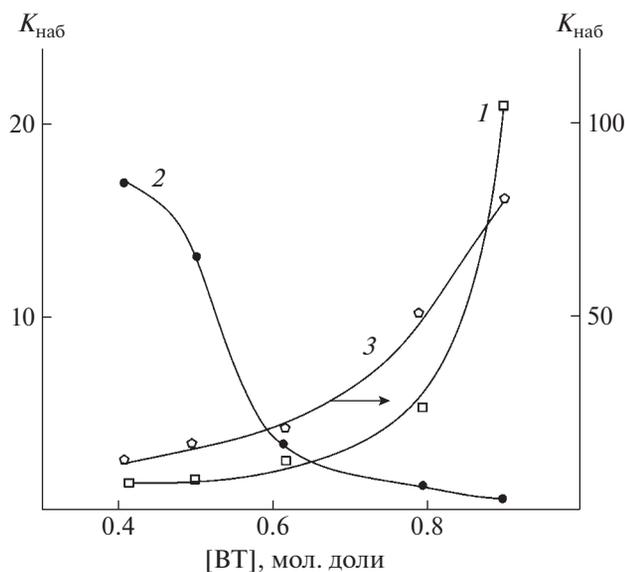


Рис. 5. Степень набухания привитых сополимеров ВТ на хитозан в ДМФА (1), 0,1 М НСl (2) и 0,1 М NaOH (3) в зависимости от содержания в сополимере звеньев ВТ. Условия полимеризации: [ВТ] = 0,1 моль/л, [персульфат калия] = 10⁻³ моль/л, 60°С, продолжительность полимеризации 24 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dumitriu S. Polysaccharides. Structural Diversity and Functional Versatility. New York: CRC Press, 2005.
2. Rinaudo M. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
3. Belgacem M.N., Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Amsterdam; London; New York: Elsevier, 2008.
4. Pillai C.K.S., Paul W., Sharma Ch.P. // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 7. P. 641.
5. Kean T., Thanou M. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2010. V. 62. № 1. P. 3.
6. Kritchenkov A.S., Andranovits S., Skorik Y.A. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 3. P. 231.
7. Badawy M.E.I. // Polym. Int. 2000. V. 57. № 2. P. 254.
8. Pan Y., Luo X., Zhu A., Dai Sh. // J. Biomater. Sci. 2009. V. 20. P. 981.
9. Philippova O.E., Korchagina E.V. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 7. P. 552.
10. Liu H., Zhao Yu., Cheng S., Huang N., Leng Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 124. P. 2641.
11. Mochalova A.E., Smirnova L.A. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 2. P. 131.
12. Berezin A.S., Ishmetova R.I., Rusinov G.L., Skorik Yu.A. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 7. P. 1624.
13. Kritchenkov A.S., Lipkan N.A., Kurliuk A.V., Shakola T.V., Egorov A.R., Volkova O.V., Meledina T.V., Suchkova E.P., Zabolalova L.A., Dysin A.P. // Pharm. Chem. J. 2020. V. 54. № 2. P. 138.
14. Kritchenkov A.S., Egorov A.R., Krytchankou I.S., Dubashynskaya N.V., Volkova O.V., Shakola T.V., Kurliuk A.V., Skorik Yu.A. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 132. P. 340.
15. Kashkouli K.I., Torkzadeh-Mahani M., Mosaddegh E. // Mater. Sci. Eng. 2018. V. 89. P. 166.
16. Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 4. P. 768.
17. Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. // Adv. Heterocycl. Chem. 2017. V. 123. P. 1.
18. Myznikov L.V., Vorona S.V., Zevatskii Y.E. // Chem. Heterocycl. Comp. 2021. V. 57. № 3. P. 224.
19. Kizhnyayev V.N., Pokatillov F.A., Vereshchagin L.I. // Polymer Science C. 2008. V. 50. № 1. P. 1.
20. Pokatillov F.A., Kizhnyayev V.N. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 11. P. 894.
21. Pokatillov F.A., Kizhnyayev V.N., Zhitov R.G., Krakhotkina E.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 12. P. 1990.
22. Pokatillov F.A., Kizhnyayev V.N., Akamova E.V., Edel'shtein O.A. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 190.
23. Andriyanova N.A., Smirnova L.A., Semchikov Yu.D., Kir'yanov K.V., Zaborshchikova N.V., Ur'yash V.F., Vostokov N.V. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 5. P. 483.
24. Pokatillov F.A., Akamova E.V., Kizhnyayev V.N. // e-Polymers. 2022. V. 22. № 1. P. 203.
25. Garcia-Valdez O., Champagne P., Cunningham M.F. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 76. № 1. P. 151.

амфолитами и, как следствие, проявляют рН-чувствительные свойства.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации (код темы FZZE-2023-0006; соглашение № 075-03-2023-036).

26. Yazdani-Pedram M., Retuert J. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 10. P. 1321.
27. Prashanth K.V.H., Tharanathan R. // Carbohydr. Polym. 2003. V. 54. № 3. P. 343.
28. Mochalova A.E., Smirnova L.A., Semchikov Yu.D., Kir'yanov K.V., Drozdov Yu.N., Prusakova I.I. // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 6. P. 614.
29. Mochalova A.E., Kruglova E.N., Yunin P.A., Apryatina K.V., Smirnova O.N., Smirnova L.A. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 93.
30. Pourjavadi A., Mahdavinia G.R., Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 8. P. 2048.
31. Kim S.Y., Cho S.M., Lee Y.M., Kim S.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 7. P. 1381.
32. Don T.M., King C.F., Chiu W.Y. // Polym. J. 2002. V. 34. № 6. P. 418.
33. Zhang J., Yuan Y., Shen J., Lin S. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 4. P. 847.
34. Wang M., Xu L., Zhai M., Peng J., Li J., Wei G. // Carbohydr. Polym. 2008. V. 74. № 3. P. 498.
35. Cai H., Zhang Z.P., Sun Ch.P., Lin He B., Xia Zhu X. // Radiat. Phys. Chem. 2005. V. 74. № 1. P. 26.
36. Felinto M.C.F.C., Parra D.F., Silva C.C., Angerami J., Oliveira M.J.A., Lugão A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2007. V. 265. № 1. P. 418.
37. Dergunov S.A., Nam I.K., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Shaikhutdinov E.M. // Radiat. Phys. Chem. 2005. V. 72. № 5. P. 619.
38. Singh V., Kumar P., Sanghi R. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 2. P. 340.
39. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 115. P. 754.
40. Fang S., Wang G., Xing R., Chen X., Liu S., Qin Y., Li K., Wang X., Li R., Li P. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 132. P. 575.
41. Spagnol C., Rodrigues F.H.A., Pereira A.G.B., Fajardo F.R., Rubira A.F., Muniz E.C. // Carbohydr. Polym. 2012. V. 87. № 3. P. 2038.
42. Liu J., Wang Q., Wang A. // Carbohydr. Polym. 2007. V. 70. № 1. P. 166.
43. Xie Y.T., Wang A.Q. // Iran. Polym. J. 2010. V. 19. № 2. P. 131.
44. Mochalova A.E., Zaborshchikova N.V., Knyazev A.A., Smirnova L.A., Izvozchikova V.A., Medvedeva V.V., Semchikov Yu.D. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 9. P. 918.
45. Mochalova A.E., Smirnova L.A., Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D., Zaitseva I.I., Pavlov G. M. // Polymer Science B. 2007. V. 49. № 9–10. P. 232.
46. Ijaz H., Tulain U.R., Minhas M.U., Mahmood A., Sarfraz R.M., Erum A., Danish Z. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2022. V. 71. № 5. P. 336.
47. Khan S., Anwar N. // Int. J. Polym. Sci. 2019. V. 2019. P. 1.
48. Mahdavinia G.R., Pourjavadi A., Hosseinzadeh H., Zohuriaan M.J. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1399.
49. Khairkar S.R., Raut A.R. // Sci. J. Analyt. Chem. 2014. V. 2. № 6. P. 67.
50. Skotnikova D.S., Mochalova A.E., Smirnova L.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 5. P. 634.
51. Rong Q., Feng F., Ma Z. // Biosensors Bioelectronics. 2016. V. 75. P. 148.
52. Metzler M., Chylińska M., Kaczmarek H. // J. Polym. Res. 2015. V. 22. P. 146.
53. Kaskhoulis K.I., Torkzadeh-Mahani M., Mosaddegh E. // Mater. Sci. Eng. 2018. V. 89. P. 166.
54. Santos K.S.C.R., Coelho J.F.J., Ferreira P., Pinto I., Lorenzetti S.G., Ferreira E.I., Higa O.Z., Gil M.H. // Int. J. Pharm. 2006. V. 310. P. 37.
55. Kizhnyayev V.N., Vereshchagin L.I. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. № 2. P. 143.
56. Sashiwa H., Yamamori N., Ichinose Y., Sunamoto J., Aiba S. // Macromol. Biosci. 2003. V. 3. P. 231.