



Высокомолекулярные **СОЕДИНЕНИЯ**

Серия Б

Химия полимеров

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



НАУКА

— 1727 —



Российская академия наук

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(Серия Б)

Том 66 № 3 2024 Май—Июнь

Основан в январе 1959 г.

Выходит 6 раз в год

ISSN: 2308-1139

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор

А.А. Ярославов

Международный консультативный совет:

M. Antonietti (Potsdam, Germany), M. Ballauff (Berlin, Germany),
A.A. Berlin (Moscow, Russia), V.M. Buznik (Moscow, Russia), J. Genzer (Raleigh, USA),
A. Grosberg (New York, USA), A.V. Kabanov (Omaha, USA),
P.G. Khalatur (Ulm, Germany/Moscow, Russia), V.G. Kulichikhin (Moscow, Russia),
A.M. Muzafarov (Moscow, Russia), I.A. Novakov (Volgograd, Russia),
A.N. Semenov (Strasbourg, France), S.S. Sheiko (Chapel Hill, USA),
S. Slomkowski (Lodz, Poland), Y.S. Vygodskii (Moscow, Russia),
V.P. Zubov (Moscow, Russia)

Редакционная коллегия:

А.Ю. Бобровский, Э.Р. Бадамшина, В.В. Василевская, Д.Ф. Гришин,
С.А. Дубровский, Я.В. Кудрявцев (зам. главного редактора), С.В. Люлин,
А.Л. Максимов, Ю. Мэнь, А.Н. Озерин, П.М. Пахомов, А.А. Полоцкий,
С.А. Пономаренко, В.Г. Сергеев, И.Л. Федюшкин, О.Е. Филиппова, А.Р. Хохлов,
Е.В. Черникова (отв. секретарь), С. Чжу, Ю.А. Щипунов, А.В. Якиманский

Зав. редакцией Е.Г. Горшенина

Адрес редакции: 119991 Москва, Ленинский пр., 29
ИНХС РАН, тел. 8(495)952-50-68, E-mail: vms@ips.ac.ru

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

© Российская академия наук, 2024

© Редакция журнала “Высокомолекулярные
соединения” (составитель), 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 3, серия Б, 2024

КАТАЛИЗ

Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии феназина
как фотокатализатора

О. С. Лизякина, Л. Б. Ваганова, Д. Ф. Гришин

159

СИНТЕЗ

Полиротаксаны нового типа на основе сополимера полиэтиленimina,
полиэтиленгликоля и альфа-циклодекстрина

М. П. Курлыкин, М. А. Головина, М. М. Дудкина, А. В. Теньковцев

173

Закономерности одностадийного синтеза адамантансодержащих
полиимидов в сульфолане

*А. М. Пичугин, Е. М. Сухарева, А. Д. Дубинина, Ю. М. Мкртчян, А. А. Панов,
Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, В. М. Светличный, И. А. Новаков*

178

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Соолигомер на основе 2-аллилфенола, формальдегида и этилендиамина
и исследование его структурированного продукта в качестве сорбента
для извлечения уранил-ионов из водных систем

Г. М. Мехтиева, М. Р. Байрамов, Дж. А. Нагиев

186

КОМПОЗИТЫ

Композиционный текстиль с электропроводящими и магнитными свойствами

И. Ю. Сапурина, М. А. Шишов, А. Е. Щербаков, Ю. М. Спивак, А. А. Селютин

196

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНАЗИНА КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРА

© 2024 г. О. С. Лизякина^{а,*}, Л. Б. Ваганова^а, Д. Ф. Гришин^а

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

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

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 03.05.2024 г.

Принята к публикации 06.06.2024 г.

Изучены особенности радикальной полимеризации метилметакрилата с участием феназина как фотокатализатора при облучении светом УФ-диапазона. Установлено, что композиции на основе феназина позволяют не только инициировать процесс полимеризации метилметакрилата, но и в ряде случаев проводить его в контролируемом режиме. Показано, что варьируя состав каталитической системы феназин + броморганическое соединение + третичный амин, можно синтезировать полиметилметакрилат в достаточно широком диапазоне молекулярных масс, при этом полученный полимер обладает способностью к дальнейшей модификации путем блок-сополимеризации. Отличительной особенностью предложенных каталитических композиций является возможность проведения синтеза полимеров до высоких конверсий с использованием низких концентраций катализатора и без предварительной дегазации реакционной смеси.

DOI: 10.31857/S2308113924030018, EDN: LVSKRI

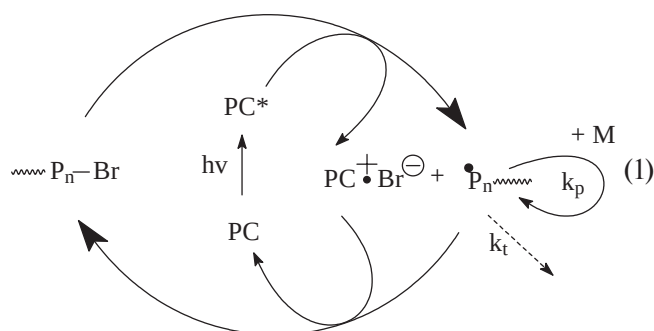
ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация с обратимой деактивацией растущей цепи или контролируемая радикальная полимеризация за несколько десятилетий зарекомендовала себя как один из наиболее эффективных способов получения высокомолекулярных соединений с целевыми характеристиками [1–3]. Благодаря применению стабильных радикалов и их источников, комплексов переходных металлов в сочетании с галогенорганическими соединениями, а также агентов обратимой передачи цепи, с использованием данной методологии возможно осуществление синтеза гомо- и сополимеров с заданными молекулярной массой, полидисперсностью, составом, архитектурой и функциональностью для широкого круга мономеров [4–7].

Несмотря на накопленный объем экспериментальных данных, интерес к указанному направлению не ослабевает и в настоящее время. При этом внимание исследователей в значительной степени сосредоточено на повышении энергоэффективности известных методик, в том числе в рамках концепции “зеленой” химии [8–10]. В этой связи особый интерес представляет замена

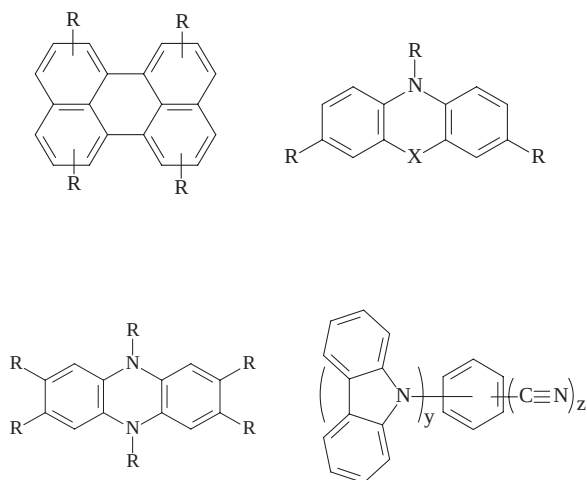
термического инициирования на инициирование светом УФ- или видимой области спектра [11, 12], а также сохранение активности каталитических систем в присутствии кислорода воздуха [13]. Неслучайно успешно реализуемая в органическом синтезе концепция фотоорганокатализа [14, 15], которая предлагает замену металлокомплексных катализаторов на органические аналоги, оказалась весьма востребованной и в рамках контролируемой радикальной полимеризации. Указанное направление в русскоязычной транскрипции получило название *безметаллической* полимеризации с переносом атома, а в англоязычной — Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization или Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (o-ATRP) [16–19].

С точки зрения механизма протекающих реакций в процессах o-ATRP стадия образования инициирующего радикала и соответственно растущего макрорадикала рассматривается с двух позиций. Первый тип (окислительный) подразумевает редокс-катализ — обратимый перенос электрона между находящимся в возбужденном состоянии фотокатализатором (и атомом галогена инициатора).



где PC – фотокатализатор, $\sim P_n-Br$ – “спящая” цепь.

Катализаторами данного типа в процессах o-ATRP служат ароматические и гетероциклические структуры, имеющие высокие коэффициенты молярной экстинкции в области УФ-диапазона и видимого света [16–19]:

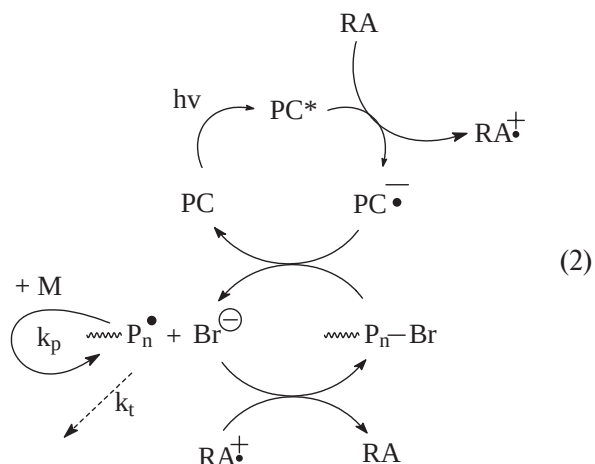


Здесь X – S, Se, Te, O; R – алкильные, арильные и другие заместители; $y, z = 2-4$.

Первые фотокатализаторы использовались в достаточно высоких сопоставимых с инициатором концентрациях ($\sim 0.5-1.0$ мол. %). Последующая модификация каталитических систем путем введения донорных заместителей или расширения ароматической π -системы позволила сохранять эффективность катализа даже при их применении в концентрациях на уровне нескольких миллионных долей. Так, фотокатализаторы, содержащие нафтильные, дифенильные или карбазольные фрагменты, позволяют синтезировать полимеры с весьма низкой дисперсностью $\bar{D} \sim 1.1-1.3$, однако синтезируемые полимеры характеризуются невысокой молекулярной массой – на уровне $(10-20) \times 10^3$ [16–19].

В упрощенном виде схема второго механизма реализации o-ATRP (восстановительного)

включает последовательный перенос электронов между донором электронов и фотокатализатором, а также фотокатализатором и атомом брома инициатора, анионом брома и катион-радикалом донора электронов.

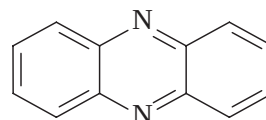


где PC – фотокатализатор, $\sim P_n-Br$ – “спящая” цепь, RA – донор электронов.

В данном случае в качестве фотокатализаторов применяют ксантеновые красители или фотоинициаторы второго рода [16–20] в сочетании с третичными аминами. Отличительной особенностью некоторых каталитических систем такого типа, например, содержащих флуоресцеин и его производные (эозин, эритрозин и т.д.), является *толерантность к наличию кислорода* в реакционной системе.

Следует отметить, что выступать в роли фотокатализатора в условиях o-ATRP способны и другие красители [21–24]. Так, нейтральный красный и сафранин при облучении светом видимой области спектра в присутствии аминов позволяют инициировать полимеризацию метакриловых мономеров. При этом в ряде случаев наблюдать линейный рост среднечисленной молекулярной массы M_n полимеров с конверсией, сопровождающийся снижением $\bar{D}$, удается даже без предварительной дегазации реакционной среды [24]. В результате проведенных исследований установлено, что активной формой нейтрального красного как фотокатализатора в процессах такого типа является его депротонированная форма – 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин.

Цель настоящей работы – изучение возможностей применения *незамещенного* феназина



в качестве фотокатализатора процессов о-ATRP, протекающих по механизмам окислительного и восстановительного типа, как при дегазации реакционной смеси, так и в присутствии кислорода воздуха. Исследования проводились на примере полимеризации ММА как модельного мономера при облучении светом УФ-области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ММА и бензилметакрилат (БЗМА), инициаторы этил-2-бромизобутират (ЕВиб) и трет-бутил бромид (*t*-BuBr), а также трибутиламмин (Bu_3N) и используемые растворители очищали общепринятыми способами [25–27]. Четырехбромистый углерод (CBr_4) и феназин – коммерческие продукты квалификации ч.д.а., использовали без дополнительной очистки. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным.

Для приготовления растворов при проведении полимеризации расчетные количества феназина, инициатора и амина растворяли в смеси ММА–ДМСО в объемном соотношении 1 : 1, затем помещали в стеклянные ампулы. Для освобождения от кислорода ампулу трижды дегазировали, перемораживая в жидком азоте и откачивая воздух. После дегазации ампулу перепайвали. При исследовании полимеризации в присутствии кислорода воздуха дегазацию реакционной смеси не проводили, ампулу перекрывали резиновой септой.

В качестве источника света использованы две УФ-лампы Actinic BL TL-K 40W/10R, длина волны максимума испускания ($\lambda_{\text{макс}}$) ~ 365 нм. Лампы располагались параллельно друг другу на расстоянии 20 см. Ампулы с раствором помещали между лампами фотореактора на равноудаленном от них расстоянии на строго установленный период времени.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Для очистки образцов от непрореагировавших мономера, инициатора, амина и катализатора образцы многократно переосаждали из раствора в хлористом метиле в смесь петролейного эфира с изопропиловым спиртом. После декантации осадителя полимер высушивали при пониженном давлении до постоянной массы.

Растворы для реиницирования полимеризации готовили следующим образом. Навеску полимера, полученного при фотополимеризации ММА в присутствии композиции феназин + CBr_4 или феназин + CBr_4 + Bu_3N , помещали в ампулу, добавляли расчетное количество феназина и амина, а также соответствующий мономер

и ДМСО. После гомогенизации раствора ампулу закрывали резиновой септой и помещали в фотореактор. Концентрация полимера составляла 50 мг/мл.

Спектры поглощения феназина и продуктов его взаимодействия с *t*-BuBr и Bu_3N фиксировали с помощью спектрофотометра “Shimadzu UVmini-1240”. Фотокатализатор растворяли в предварительно перегнанном ДМСО или этилацетате, концентрация составляла 0.017 мг/мл. Далее последовательно добавляли броморганический инициатор или амин в соотношениях, используемых в процессах полимеризации, и облучали раствор.

Анализ молекулярно-массовых характеристик гомо- и сополимеров проводили методом ГПХ [28] на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок (10^2 – 10^3 – 10^5 Å, “Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр (“К-2301”) и УФ-детектор (“К-2501”). Элюентом служил ТГФ ($T = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА (для дифференциального рефрактометра) и ПС (для УФ-детектора).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотополимеризация метилметакрилата с участием феназина и различных броморганических соединений: влияние природы инициатора

В табл. 1 представлены результаты фотополимеризации ММА с участием феназина и ряда броморганических соединений различного состава. Процесс проводили в среде ДМСО. Установлено, что автополимеризация ММА при облучении светом УФ-диапазона характеризуется получением следовых количеств ПММА с высокой молекулярной массой. При проведении автополимеризации ММА в присутствии кислорода воздуха за 2.5 ч полимер получить не удалось (табл. 1, образцы 1 и 2).

Природа броморганического инициатора существенным образом влияет как на кинетические закономерности фотополимеризации ММА, так и на молекулярно-массовые характеристики ПММА. Так, ЕВиб практически не изменяет выход полимера по сравнению с процессами автополимеризации ММА: в отсутствие кислорода воздуха за 2.5 ч конверсия не превышает 5%. Численные значения молекулярной массы составляют несколько сотен кДа, а $\bar{M}$ образцов ПММА остаются на уровне ~ 3. В присутствии кислорода воздуха конверсия мономера за 2.5 ч близка к нулю (табл. 1, образцы 3 и 4). В присутствии *t*-BuBr

Таблица 1. Полимеризация ММА с участием системы феназин–инициатор при облучении светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм (объемное соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1)

Образец, №	Инициатор	Дегазация	Соотношение ММА : инициатор : феназин	Время, ч	Выход, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
1	—	+	100 : 0 : 0	2.5	3	1082	2.57
2	—	—	100 : 0 : 0	2.5	0	—	—
3	EBiB	+	100 : 1 : 0	2.5	5	367	2.70
4	—	—	100 : 1 : 0	2.5	0	—	—
5	<i>t</i> -BuBr	+	100 : 1 : 0	2.5	2	1290	3.10
6	—	—	100 : 1 : 0	5.0	3	385	3.50
7	CBr ₄	+	100 : 1 : 0	2.5	65	17	2.41
8	—	—	100 : 1 : 0	2.0	63	16	1.79
9	EBiB	+	100 : 1 : 0.01	3.0	33	75	1.76
10	—	—	100 : 1 : 0.01	3.5	4	72	1.97
11	—	+	100 : 1 : 0.1	5.0	3	18	3.04*
12	—	—	100 : 1 : 0.1	5.0	3	70	2.55*
13	<i>t</i> -BuBr	+	100 : 1 : 0.01	4.0	35	74	1.78
14	—	—	100 : 1 : 0.01	4.0	28	101	2.05
15	CBr ₄	+	100 : 1 : 0.01	4.0	89	38	1.63
16	—	—	100 : 1 : 0.01	4.0	72	47	1.67

Примечание. Плюс — полимеризация в условиях дегазации, минус — полимеризация без дегазации. * Две моды.

в аналогичных концентрациях как в анаэробных, так и аэробных условиях полимер образуется лишь в следовых количествах (табл. 1, образцы 5 и 6).

В отличие от EBiB и *t*-BuBr четырехбромистый углерод способен *инициировать* фотополимеризацию ММА как при дегазации реакционной среды, так и без нее (табл. 1, образцы 7 и 8). Ранее способность CBr₄ к иницированию полимеризации ММА при использовании для облучения белого света была показана в работе [22].

Использование композиций на основе феназина как катализатора и указанных выше бромсодержащих соединений как источников углеродцентрированных радикалов (инициаторов) дает возможность значительно активизировать процесс полимеризации и приводит к увеличению выхода полимера (табл. 1). Так, EBiB в сочетании с феназином позволяет иницировать фотополимеризацию ММА в анаэробных условиях: за 3 ч конверсия достигает ~33%. При этом увеличение выхода ПММА сопровождается значительным снижением его ММ, что косвенно подтверждает иницирование

полимеризации именно каталитической системой феназин + EBiB (схема (1)). Присутствие кислорода способствует снижению выхода ПММА (табл. 1, образцы 9, 10). Значения $\bar{D}$ образцов ПММА, полученных при использовании каталитической композиции феназин–EBiB, ниже, чем в случае полимеризации в отсутствие феназина.

Интересно, что увеличение концентрации феназина до 0.1 мол. % способствует снижению выхода полимера и получению образцов ПММА с бимодальным ММР (табл. 1, образцы 11, 12). Аналогичное влияние количества катализатора на кинетические закономерности процесса и характеристики полимера в условиях фотополимеризации с окислительным типом о-ATRP было показано на примере антрацена [29]. Таким образом, при повышении концентрации феназина он, или продукты его взаимодействия с броморганическими соединениями, могут принимать участие не только в стадии иницирования полимеризации, но и в различных побочных реакциях [29, 30].

Каталитические композиции феназин + *t*-BuBr или феназин + CBr₄ также достаточно активно

инициируют полимеризацию ММА (табл. 1, образцы 13, 14 и 15, 16). Следует отметить, что при использовании феназина в сочетании с *t*-BuBr, как и в случае описанной выше системы феназин + EBiB, и при дегазации реакционной среды, и без нее наряду с ростом выхода полимера за заданный промежуток времени наблюдается снижение численных значений его молекулярной массы. При использовании для инициирования композиции феназин + CBr₄ таких особенностей не обнаружено. Вне зависимости от наличия кислорода в полимеризационной системе на начальном этапе полимеризации введение феназина способствует сужению кривых ММР образцов ПММА и соответственно снижению значений $\bar{D}$ при использовании как *t*-BuBr, так и CBr₄.

Таким образом, в результате первичного скрининга процессов фотополимеризации ММА с участием феназина установлено, что совместное использование феназина и галогенсодержащих инициаторов в условиях облучения светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм позволяет инициировать полимеризацию ММА. Однако, как следует из полученных данных (табл. 1), эффективность каталитических систем феназин + броморганический инициатор в плане получения узкодисперсных полимеров по схеме с окислительным циклом о-ATRP (схема (1)) в целом невысока.

С целью разработки более эффективных каталитических систем на основе феназина данный катализатор был апробирован нами в условиях проведения полимеризации по восстановительному циклу о-ATRP (схема (2)). В качестве электронодонорной добавки использовали Bu₃N.

На рис. 1а представлены зависимости выхода ПММА от времени при синтезе полимеров с использованием каталитических композиций феназин + EBiB и феназин + EBiB + Bu₃N в полупологарифмических координатах. Установлено, что в условиях дегазации реакционной среды при инициировании полимеризации системой феназин + EBiB наблюдается индукционный период (рис. 1а, кривая 1), однако по его истечении процесс протекает до высокой конверсии (> 95%). В отсутствие дегазации реакционной смеси и период индукции, и время достижения глубоких степеней превращения увеличиваются (рис. 1а, кривая 2). При использовании для инициирования полимеризации тройной композиции феназин + EBiB + Bu₃N на начальном этапе наблюдается увеличение выхода ПММА относительно процесса без амина вне зависимости от наличия или отсутствия кислорода в реакционной среде (рис. 1а, кривые 3, 4). Период индукции при этом практически исчезает.

Введение Bu₃N оказывает заметное влияние не только на кинетические закономерности фотополимеризации, но и молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА (рис. 1б). Так, при предварительной дегазации реакционной среды значения M_n полимеров, синтезированных при использовании бинарной системы феназин + EBiB, в полученном диапазоне конверсий линейно возрастают (рис. 1б, кривая 1), что типично для полимеризации, протекающей в режиме с обратимой дезактивацией растущей цепи [3–7]. Однако значения $\bar{D}$ образцов ПММА на протяжении всего процесса остаются относительно высокими для контролируемых процессов (~1.8). Причем численные значения молекулярной массы образцов, полученных с использованием только феназин + EBiB, в присутствии кислорода оказываются выше, чем без него (рис. 1б, кривая 2). При этом M_n с конверсией ММА увеличивается нелинейно, а значения $\bar{D}$ также возрастают с течением времени с ~1.8 до ~2.5.

Установлено, что в условиях предварительной дегазации реакционной среды введение Bu₃N способствует не только повышению общей скорости фотополимеризации ММА, инициируемой системой феназин + EBiB (рис. 1а), но и снижению численных значений ММ образцов ПММА (рис. 1б). График зависимости M_n от конверсии мономера при синтезе с использованием феназин + EBiB + Bu₃N характеризуется наличием двух участков с разным темпом увеличения молекулярной массы. Значения $\bar{D}$, однако, по ходу процесса остаются на уровне ~1.8–1.9.

При инициировании полимеризации композицией [феназин + EBiB + Bu₃N] в присутствии кислорода воздуха, как и при синтезе полимера на бинарной системе [феназин + EBiB], значения ММ оказываются выше, чем в анаэробных условиях. При этом в полученном диапазоне конверсий M_n линейно возрастает по ходу полимеризации, а значения $\bar{D}$ не превышают 1.6.

Таким образом, система феназин + EBiB в присутствии третичного амина и без него при облучении светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм способна инициировать полимеризацию ММА. В ряде случаев, в том числе при наличии кислорода в реакционной среде, наблюдается линейный рост M_n с конверсией мономера, являющийся одним из признаков прохождения полимеризации в контролируемом режиме [1–7]. Однако в используемых условиях, как и в целом в процессах фото-ATRP, катализируемых органическими катализаторами [16–19], активность EBiB как инициатора остается невысокой. Об этом свидетельствует наличие периода индукции (рис. 1а, кривая 1), а также существенное превышение численных значений молекулярной массы полученных образцов над значениями,

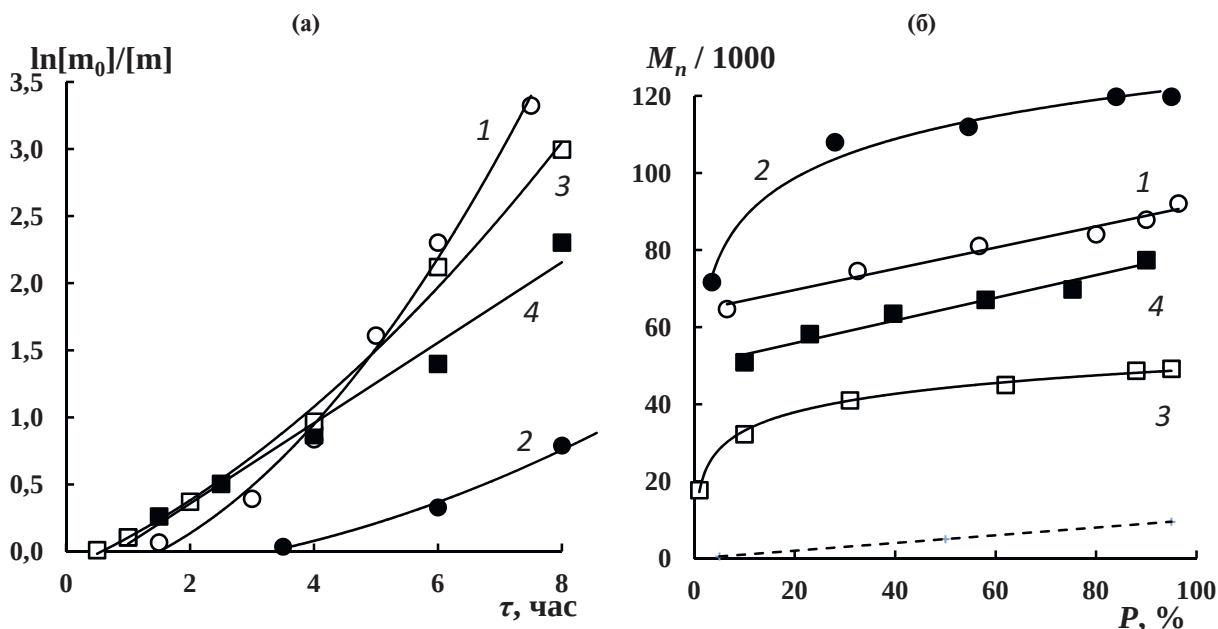


Рис. 1. Зависимость $\ln(m_0/m)$ MMA от времени синтеза (а) и M_n ПММА (б) от конверсии мономера. Облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм. Объемное соотношение MMA : ДМСО = 1 : 1; молярное соотношение MMA : EBiB : феназин : $\text{Bu}_3\text{N} = 100 : 1 : 0.01 : 0$ (1, 2), $100 : 1 : 0.01 : 0.5$ (3, 4); дегазация: 1–3 – есть; 2–4 – нет. Штриховая линия – теоретически рассчитанная M_n при концентрации EBiB 1 мол. %.

рассчитанными теоретически исходя из используемой концентрации инициатора (рис. 1б, пунктирная линия).

Как уже указывалось ранее (табл. 1), при облучении светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм CBr_4 инициирует полимеризацию MMA. Кинетические кривые полимеризации в отсутствие и в присутствии кислорода воздуха практически совпадают, а конверсия за 4 ч достигает $\sim 70\%$ (рис. 2, кривая 3). Применение *t*-BuBr также способствует инициированию процесса полимеризации MMA при УФ-облучении, однако время достижения степеней превращения на уровне 70% и выше составляет $\sim 15\text{--}20$ ч (рис. 2, кривая 6).

Совместное использование феназина и CBr_4 при облучении MMA в анаэробных условиях сокращает время достижения высоких конверсий. При этом график зависимости выхода полимера от времени облучения в полулогарифмических координатах приобретает линейный вид (рис. 2, кривая 2). Введение Bu_3N способствует дальнейшему увеличению общей скорости процесса (рис. 2, кривая 1). Конверсия MMA за 3–4 ч превышает 90% как в случае использования бинарной композиции феназин + CBr_4 , так и тройной композиции феназин + CBr_4 + Bu_3N . Наличие кислорода на начальном этапе приводит к некоторому снижению общей скорости фотополимеризации вне зависимости от наличия или отсутствия амина в реакционной системе (рис. 2).

Композиция феназин + *t*-BuBr также способна инициировать полимеризацию MMA в условиях УФ-облучения и при дегазации реакционной среды, и без нее (рис. 2). В присутствии фотокатализатора скорость полимеризации по сравнению с процессом с участием одного *t*-BuBr значительно увеличивается (рис. 2, кривая 5). Введение Bu_3N , как и в случае применения системы феназин + CBr_4 , позволяет существенно сократить время достижения предельных степеней превращения MMA (рис. 2, кривая 4). Наличие кислорода на начальном этапе практически не оказывает влияния на кинетические закономерности фотополимеризации с участием композиции феназин + *t*-BuBr вне зависимости от наличия амина в системе.

Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА, синтезированных в условиях фотополимеризации с использованием *t*-BuBr и CBr_4 , в присутствии феназина и без него резко отличаются (рис. 3–5).

Так, при проведении процесса полимеризации MMA в присутствии CBr_4 или *t*-BuBr без фотокатализатора вне зависимости от дегазации реакционной среды на начальном этапе с ростом конверсии мономера наблюдается *снижение* значений M_n (рис. 3, кривые 1, 3). Численные значения молекулярной массы образцов ПММА, полученных при полимеризации в присутствии CBr_4 , снижаются в течение всего процесса как в анаэробных (рис. 3, кривая 1), так и в аэробных условиях. В случае

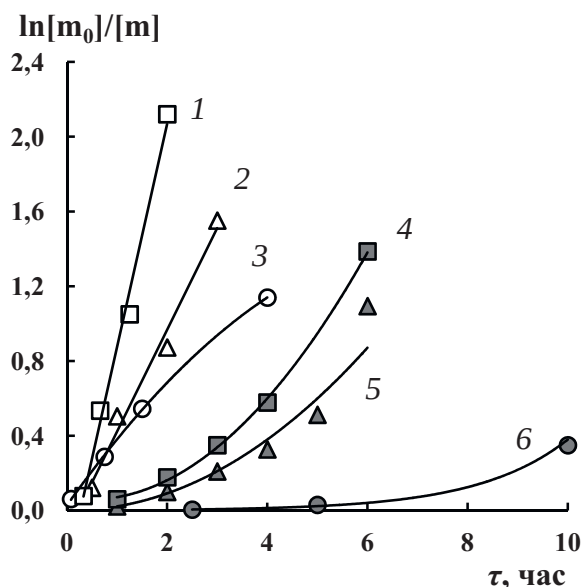


Рис. 2. Зависимость $\ln(m_0/m)$ MMA от времени облучения. Облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм; объемное соотношение MMA : ДМСО = 1 : 1; инициатор CBr_4 (1–3) и $t\text{-BuBr}$ (4–6); молярное соотношение MMA : инициатор : феназин : Bu_3N = 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (1–4), 100 : 1 : 0.01 : 0 (2, 5), 100 : 1 : 0.01 : 0; дегазация: 1–3 – есть; 4–6 – нет.

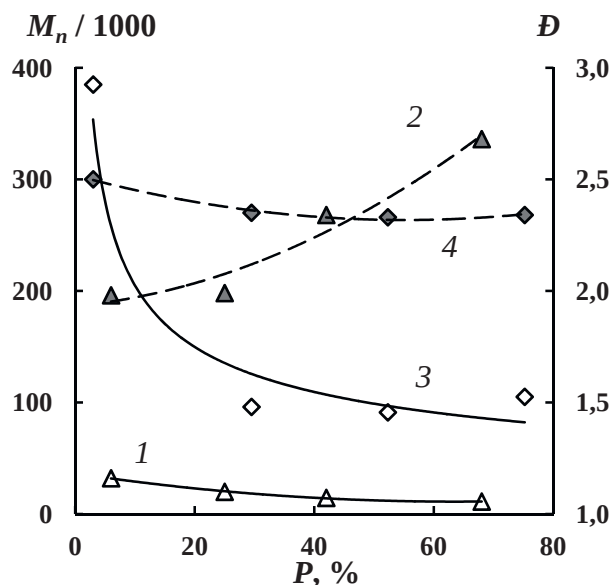


Рис. 3. Зависимости M_n (1, 3) и D (2, 4) образцов ПММА от конверсии мономера. Облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм; объемное соотношение MMA : ДМСО = 1 : 1; инициатор 1 мол. % CBr_4 (1, 2) и $t\text{-BuBr}$ (3, 4); дегазация: 1, 2 – есть, 3, 4 – нет.

применения $t\text{-BuBr}$ снижение молекулярной массы наблюдается до конверсии $\sim 40\%$, затем значения M_n практически не изменяются ни при дегазации реакционной системы, ни в присутствии кислорода воздуха (рис. 3, кривая 3). Значения D в случае CBr_4 с ростом конверсии мономера увеличиваются в интервале от ~ 2.0 до ~ 2.7 , а при использовании $t\text{-BuBr}$ остаются на уровне 2.4–2.5 (рис. 3, кривые 2, 4).

Такое изменение молекулярно-массовых характеристик, очевидно, связано с участием броморганических соединений не только в стадии иницирования полимеризации, но и в реакциях передачи цепи. Действительно, снижение M_n является следствием смещения кривых ММР в область меньших значений молекулярных масс за счет повышения вклада низкомолекулярных фракций (рис. 4). Образцы ПММА, полученные при фотополимеризации в присутствии $t\text{-BuBr}$ и CBr_4 , унимодальны, однако закономерно характеризуются широким ММР.

Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА, полученных с использованием в качестве инициатора $t\text{-BuBr}$ и CBr_4 , в присутствии феназина или композиции фотокатализатора с Bu_3N значительно отличаются (рис. 5).

При протекании фотополимеризации MMA с участием системы феназин + $t\text{-BuBr}$ в условиях

дегазации реакционной среды наблюдается линейный рост M_n образцов ПММА с конверсией мономера (рис. 5а, кривая 1). Значения D увеличиваются по ходу процесса с ~ 1.5 до ~ 1.9 . Причем, если синтез ПММА на указанной системе происходит в присутствии кислорода воздуха, то зависимость M_n от конверсии имеет два участка с разным темпом увеличения молекулярной массы (рис. 5а, кривая 2), а дисперсность образцов увеличивается в интервале ~ 1.6 –2.4.

В случае иницирования полимеризации MMA тройной композицией феназин + $t\text{-BuBr}$ + Bu_3N наблюдается некоторое снижение молекулярной массы образцов по сравнению с полимерами, полученными с использованием системы феназин + $t\text{-BuBr}$. Графики зависимости M_n от конверсии для образцов ПММА, синтезированных при предварительной дегазации реакционной среды и без нее, совпадают (рис. 5а, кривые 3–4). Зависимости M_n полимеров от степени превращения мономера также имеют два участка с разными темпами увеличения молекулярной массы, однако различие между ними сглажено. Значения D вне зависимости от наличия или отсутствия кислорода на начальном этапе снижаются с ростом конверсии с ~ 2.0 до ~ 1.5 .

При использовании каталитических композиций феназин + CBr_4 и феназин + CBr_4 + Bu_3N

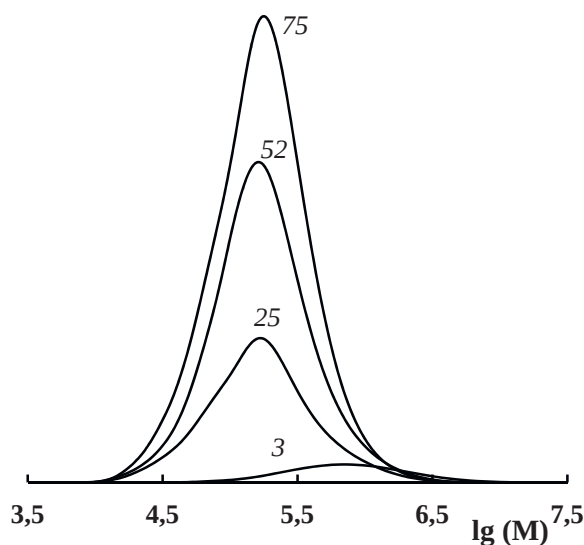


Рис. 4. Кривые ММР образцов ПММА с нормировкой на конверсию (цифры у кривых). Концентрация *t*-BuBr 1 мол.%; дегазации нет; объемное соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1; облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм.

зависимости M_n полимерных образцов от конверсии мономера имеют линейный вид (рис. 5б, кривые 1, 3). Введение Bu_3N способствует не только увеличению скорости полимеризации, но и снижению молекулярной массы получаемого ПММА. Для процессов фотополимеризации, протекающих в присутствии кислорода воздуха, значения ММ синтезированных образцов оказываются выше как в присутствии амина, так и без

него. При этом линейный рост M_n с увеличением конверсии сохраняется (рис. 5б, кривые 2, 4).

Кривые ММР образцов ПММА, полученных с использованием систем феназин + CBr_4 и феназин + CBr_4 + Bu_3N как в условиях дегазации, так и без нее, унимодальны и смещаются по ходу процесса в область *бóльших* значений молекулярных масс. Параметр $\bar{D}$ при этом снижается с ~ 2.6 до 1.5–1.6.

Таким образом, феназин в сочетании с броморганическими соединениями как в присутствии, так и в отсутствии третичного амина позволяет инициировать фотополимеризацию ММА. Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик полимера по ходу процесса зависят от природы инициатора и наличия кислорода в реакционной среде.

Постполимеризация и блок-сополимеризация с участием феназина

Способность полимера, выделенного на любой степени превращения, к реиницированию процесса является отличительной особенностью полимеризации в режиме с обратимой дезактивацией растущей цепи [1–3, 16–19]. В этой связи нами были исследованы процессы фотополимеризации ММА и бензилметакрилата, инициируемые образцами ПММА, полученными с участием каталитической системы феназин + CBr_4 в присутствии и в отсутствие амина.

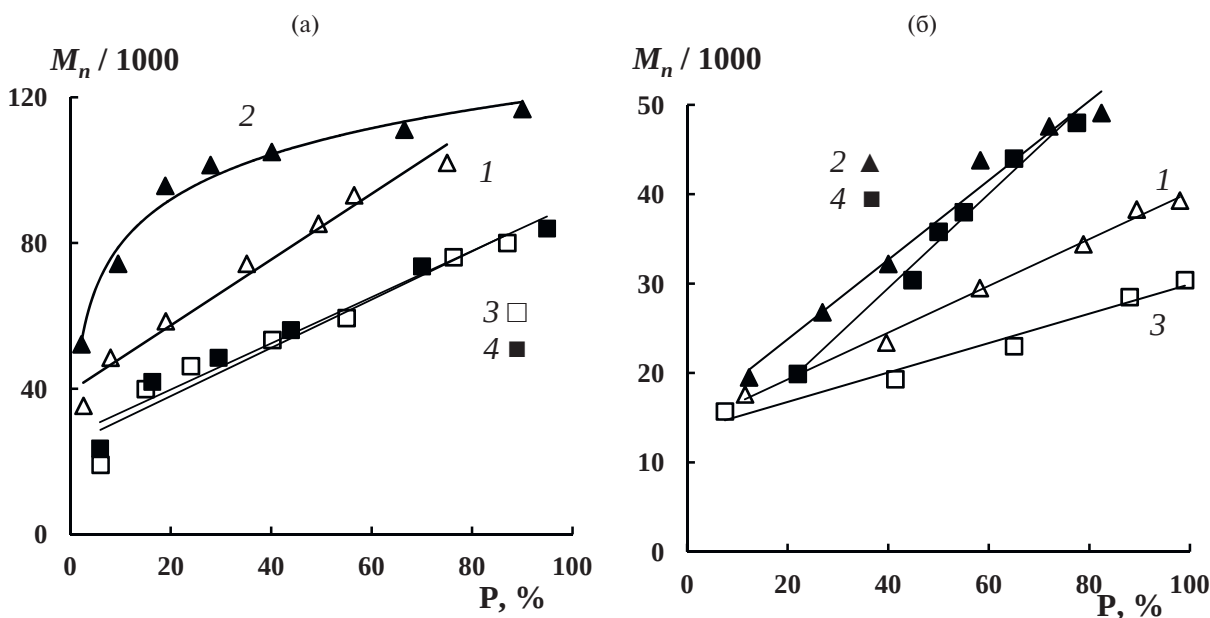


Рис. 5. Зависимости M_n (а) и $\bar{D}$ (б) образцов ПММА от конверсии мономера. Облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм; объемное соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1; инициатор *t*-BuBr (а) и CBr_4 (б); соотношение ММА : инициатор : феназин : Bu_3N = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1, 2) и 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3, 4); дегазация: 1, 3 – есть, 2, 4 – нет.

Таблица 2. Результаты постполимеризации и блок-сополимеризации.

Образец, №	Характеристики ПММА-инициатора*				Характеристики продуктов**				
	ММА : CBr ₄ : феназин : Bu ₃ N	P _{ММА} , мас. %	M _n × 10 ⁻³	Đ	Мономер 2	Мономер 2 : феназин : Bu ₃ N	P _{М2} ***, мас. %	M _n × 10 ⁻³	Đ
1	100 : 1 : 0.01 : 0	58	32	2.1	ММА	100 : 0.01 : 0	10	47	2.2
2	100 : 1 : 0.01 : 0	58	32	2.1	ММА	100 : 0.01 : 0.5	30	49	1.7
3	100 : 1 : 0.01 : 0	58	32	2.1	БЗМА	100 : 0.01 : 0	7	36	2.1
4	100 : 1 : 0.01 : 0.5	85	27	1.9	ММА	100 : 0.01 : 0	11	50	1.7
5	100 : 1 : 0.01 : 0.5	85	27	1.9	ММА	100 : 0.01 : 0.5	30	56	1.6
6	100 : 1 : 0.01 : 0.5	85	27	1.9	БЗМА	100 : 0.01 : 0	4	35	2.0

Примечание.* В анаэробных условиях, облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм в течение 2 ч и ** 2.5 ч. *** Конверсия добавленного мономера 2.

Установлено, что синтезированные с использованием композиций феназин + CBr₄ и феназин + CBr₄ + Bu₃N образцы ПММА при добавлении новой порции мономера и облучении в присутствии фотокатализатора способны выступать в качестве макроинициаторов (табл. 2, рис. 6). Как и при фотополимеризации ММА с применением броморганических соединений, использование феназина позволяет проводить постполимеризацию ММА и его блок-сополимеризацию с БЗМА даже при отсутствии дегазации реакционной среды (табл. 2, образцы 1 и 3, 4 и 6).

Совместное использование феназина с Bu₃N на стадии реиницирования способствует увеличению выхода полимерного продукта и снижению его $\bar{D}$ по сравнению с процессами с участием феназина без добавок амина (табл. 2, образцы 2 и 5). Вне зависимости от природы вводимого мономера (ММА или БЗМА), молекулярная масса продуктов реакции выше, чем молекулярная масса образцов исходного ПММА-инициатора (табл. 2).

Кривые ММР продуктов реиницированной фотополимеризации унимодальны (рис. 6). Унимодальность кривых ММР и смещение моды продуктов постполимеризации (рис. 6, кривая 4) и блок-сополимеризации (рис. 6, кривые 2–3) в область больших значений молекулярной массы свидетельствует о линейном удлинении макромолекул ПММА за счет прививки звеньев ММА или БЗМА соответственно.

Присутствие звеньев БЗМА в составе продукта блок-сополимеризации однозначно подтверждено методом гель-проникающей хроматографии с использованием УФ-детектора. Так, максимумы кривых ММР продуктов сополимеризации, полученных с применением рефрактометрического

(рис. 6, кривая 2) и УФ-детектора (рис. 6, кривая 3), совпадают. Это указывает на линейное удлинение макромолекул изначального ПММА-инициатора за счет прививки БЗМА и получение сополимера ПММА–блок–ПБЗМА.

Следует отметить, что в роли макроинициатора использованы образцы ПММА, синтезированные с участием феназин + CBr₄ как в отсутствие, так и в присутствии третичного амина при предварительной дегазации реакционной среды. Реиницирование полимеризации проводилось также с использованием указанных каталитических композиций в присутствии кислорода воздуха.

Таким образом, феназин при облучении светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм выступает в качестве фотокатализатора полимеризации ММА в условиях как окислительного, так и восстановительного циклов o-ATRP.

О схеме взаимодействия компонентов каталитической системы феназин + + броморганическое соединение + + трибутиламин

Полиядерные ароматические соединения успешно зарекомендовали себя в качестве фотокатализаторов в органическом синтезе [14, 16] и сокомпонентов фотоиницирующих систем в полимеризационных процессах [16, 20, 30, 31], в том числе сопровождающихся межмолекулярным переносом электрона [20, 31–34]. За счет расширенной π -системы полиядерные ароматические соединения в зависимости от условий могут выступать и донорами, и акцепторами электронов. Основными факторами, определяющими заряд промежуточного иона (анион или катион), являются состав реакционной смеси и свойства

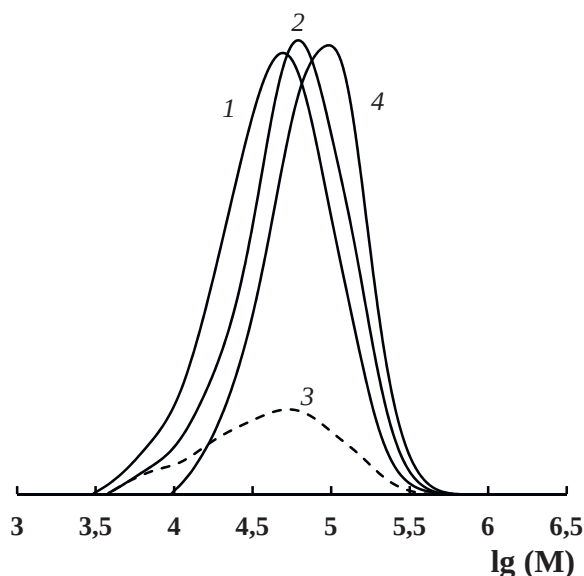


Рис. 6. Кривые ММР полиметилметакрилата (1) и продуктов его блок-сополимеризации с БЗМА (2–3; табл. 2, образец 6) и постполимеризации (4; табл. 2, образец 4). Детекторы: 1, 2, 4 – рефрактометр, 3 – УФ-детектор.

растворителя [31–33]. В процессах полимеризации сокомпоненты фотоинициирующей системы и полярность среды играют особенно важную роль, поскольку определяют природу активного центра, режим полимеризации, ее кинетические закономерности, а также некоторые свойства и характеристики синтезируемых полимеров [20, 31, 32].

Согласно полученным нами данным, при фотополимеризации ММА в исследуемых условиях феназин выступает фотокатализатором полимеризации как в присутствии третичного амина в системе, так и без него (аналогично схемам (1) и (2)). Косвенным подтверждением реализации различных окислительно-восстановительных реакций с участием феназина в присутствии одного инициатора и инициатор + Bu_3N служит изменение окраски реакционной смеси. Вне зависимости от наличия кислорода в системе растворы, содержащие феназин и используемые броморганические соединения, после облучения становились желто-оранжевыми, а в случае каталитической композиции феназин + инициатор + Bu_3N – малиновыми.

С целью исследования промежуточных редокс-состояний феназина и соответственно подтверждения его способности в используемых условиях выступать в роли и донора, и акцептора электронов, нами были изучены спектры поглощения указанного фотокатализатора с $t\text{-BuBr}$, а также с Bu_3N до и после УФ-облучения. Процесс

проводили в малополярном растворителе этилацетате как аналоге мономера и в полярном ДМСО. Полученные результаты представлены на рис. 7, 8.

В спектре поглощения феназина и в этилацетате, и в ДМСО наблюдаются два сигнала – интенсивный пик с максимумом ~ 240 нм и широкая полоса с несколькими слабо разрешенными максимумами ($\lambda \sim 340, \sim 350, \sim 365, \sim 390$ нм) в области УФ-А диапазона (рис. 7а, 7б, кривые 1). Вид спектра хорошо согласуется с известными литературными данными [35–38]. Для удобства проведения дальнейших сравнений изменений, происходящих в исследуемых системах, был выбран пик с $\lambda \sim 365$ нм.

Установлено, что при облучении раствора феназина в присутствии $t\text{-BuBr}$ в этилацетате в течение 0.5 ч изменения интенсивности полосы поглощения с $\lambda \sim 365$ нм не наблюдалось (рис. 7а, кривые 1–3). Однако введение Bu_3N в раствор и дальнейшее облучение приводит к изменению вида спектра: снижению интенсивности полосы поглощения $\lambda \sim 365$ нм, а также появлению полосы в области 280–300 нм и широкого плеча 450–520 нм (рис. 7а, кривые 3–4).

В случае облучения феназина в присутствии Bu_3N наблюдаются аналогичные закономерности: снижение интенсивности пика с $\lambda \sim 365$ нм, которое сопровождается появлением и постепенным возрастанием интенсивности полос в области ~ 280 –300 нм и ~ 470 –520 нм (рис. 7б, кривые 3, 4). После добавления $t\text{-BuBr}$ и облучения данные закономерности сохраняются.

При облучении феназина в присутствии $t\text{-BuBr}$ в среде ДМСО в отличие от этилацетата наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения с $\lambda \sim 365$ нм, ее уширение и постепенное смещение в длинноволновую область (рис. 8а, кривые 1, 2). После облучения в течение получаса изменение интенсивности прекращается (рис. 8а, кривые 2, 3). Введение Bu_3N в указанную выше реакционную систему и дальнейшее облучение не приводит к существенному изменению вида спектра или интенсивности полосы поглощения $\lambda \sim 365$ нм (рис. 8а, кривые 3, 4).

В случае облучения в ДМСО феназина в присутствии Bu_3N снижение интенсивности сигнала с $\lambda \sim 365$ нм прекращается уже через 10 мин (рис. 8б, кривые 1, 2). Однако добавление к этой смеси $t\text{-BuBr}$ и последующее облучение способствуют и дальнейшему снижению интенсивности пика, и появлению новых полос в области 300–320 нм и плеча в области 400–480 нм (рис. 8б, кривые 3, 4).

Появление сигналов ~ 450 и ~ 520 нм в спектрах поглощения свидетельствует об образовании

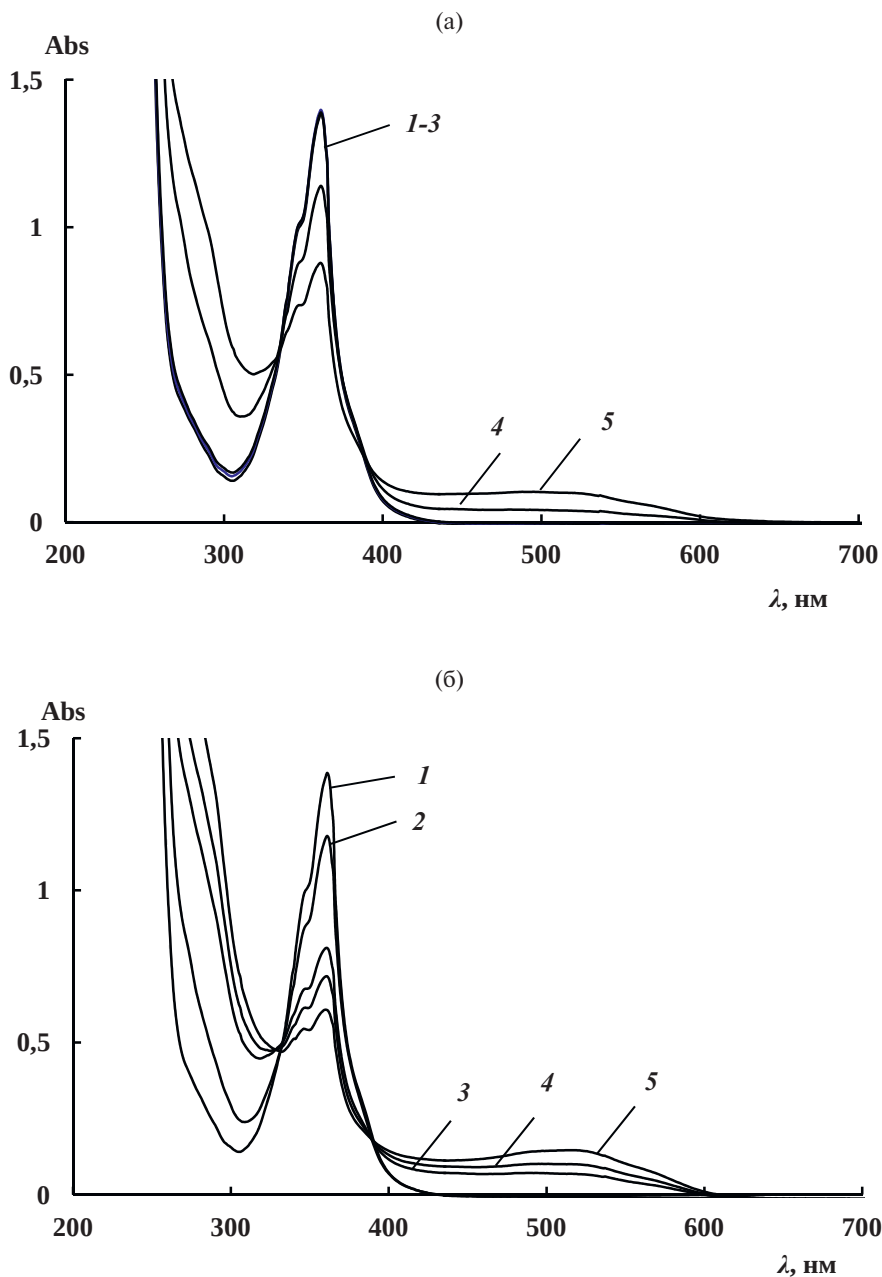
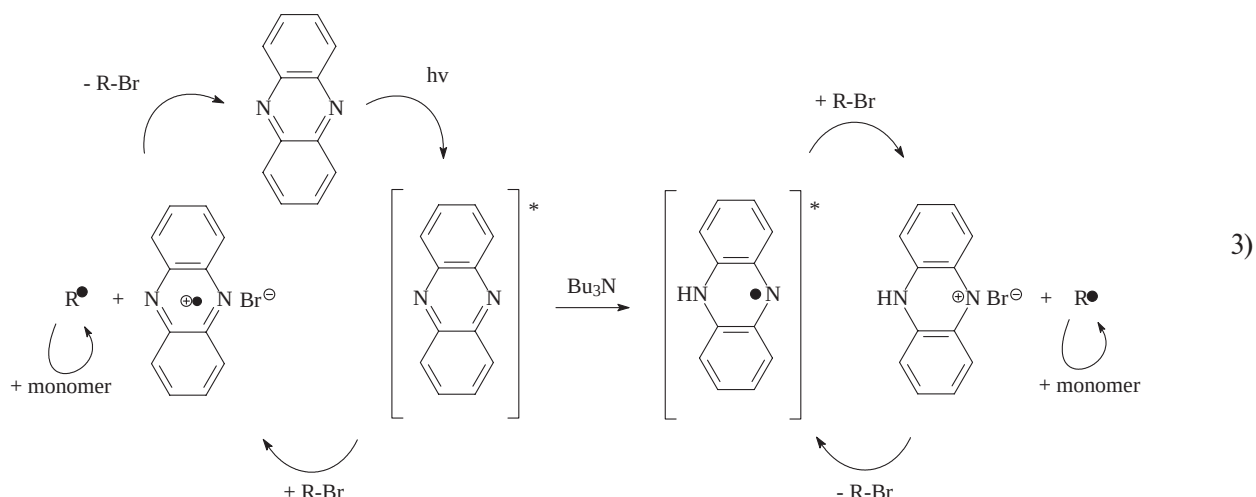


Рис. 7. Спектры поглощения растворов феназина в этилацетате. Облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм; концентрация феназина в этилацетате 0.017 мг/мл; мольное соотношение феназин : $t\text{-BuBr}$: Bu_3N = 1 : 100 : 50. 1 – до облучения; 2, 3 – после облучения в присутствии $t\text{-BuBr}$ (а) и Bu_3N (б) в течение 10 (2) и 30 мин (3); 4, 5 – после добавления Bu_3N (а) и $t\text{-BuBr}$ (б) и облучения в течение 10 (4) и 30 мин (5).

и накоплении в системе полувосстановленной и протонированной форм фотокатализатора соответственно [37, 38]. Таким образом, феназин в присутствии третичного амина при облучении как в неполярном, так и полярном растворителе восстанавливается.

Схему процесса фотополимеризации с участием феназина можно представить в следующем образом. Генерирование углеродцентрированных радикалов, инициирующих полимеризацию,

в случае применения феназина в сочетании только с броморганическими соединениями происходит по окислительной схеме о-ATRP (аналогично схеме (1)). При поглощении кванта света имеет место переход феназина в возбужденное состояние с последующей отрывом атома галогена и образованием пары катион-радикал феназина + анион брома, и углеродцентрированного иницирующего (или полимерного) радикала.



В присутствии же амина фотополимеризация проходит согласно восстановительному типу о-ATRP (аналогично схеме (2)). За отрыв атома брома в данных условиях становится “ответственной” полувосстановленная форма феназина с Н-заместителем у атома азота. Следует отметить, что галоген может содержаться как в виде пары протонированный феназин + анион брома, так и в виде 9-гидро-10-бром-*N,N*-дигидрофеназина. О появлении *N,N*-дизамещенного производного феназина свидетельствует возрастание интенсивности полосы поглощения ~320 нм при облучении смеси феназина с амином и *t*-BuBr (рис. 8б).

Деактивация радикалов обратима как в случае использования только феназина и броморганических инициаторов, так и в присутствии броморганических инициаторов и третичного амина. Об этом свидетельствуют линейное возрастание M_n и снижение $\bar{D}$ полимерных образцов с ростом конверсии ММА, а также возможность возобновления полимеризации при добавлении к полимеру новой порции мономера и фотокатализатора или смеси фотокатализатора и амина.

Относительная толерантность к кислороду систем феназин–броморганическое соединение с использованием в качестве инициаторов *t*-BuBr и $СВг_4$ может быть связана с нейтрализацией влияния кислорода избытком третичного амина [39]. При этом снижение скорости полимеризации, появление периода индукции и увеличение численных значений молекулярной массы образцов ПММА, полученных в отсутствие предварительной дегазации реакционной среды, подтверждают радикальный характер процесса.

Некоторое несоответствие рассчитанных теоретически и полученных экспериментально значений M_n образцов ПММА и достаточно высокие

величины $\bar{D}$ указывают на меньшую эффективность феназина в роли фотокатализатора о-ATRP окислительного типа по сравнению с известными полиядерными ароматическими и гетероциклическими соединениями [16–19]. Этот факт может быть следствием недостаточной мощности используемого источника света, а также протекания реакций присоединения иницирующих радикалов непосредственно к фотокатализатору, т.е. связан с побочными процессами, к которым в условиях облучения склонны даже *N,N*-замещенные дигидрофеназины [40].

В то же время феназин способен выступать в качестве фотокатализатора и в процессах о-ATRP восстановительного типа. Третичный амин позволяет сохранять способность системы феназин + броморганическое соединение к иницированию полимеризации, а также позволяет синтезировать ПММА с возрастающей пропорционально конверсии ММ и снижающейся по ходу процесса полидисперсностью даже в присутствии кислорода в полимеризационной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что феназин в сочетании с некоторыми броморганическими соединениями и аминами при облучении светом УФ-области спектра позволяет не только эффективно иницировать полимеризацию метилметакрилата, но и в ряде случаев проводить процесс синтеза полимера в режиме “живых” цепей. Показано, что варьируя состав иницирующей системы и условия проведения полимеризации, можно получать полиметилметакрилат в достаточно широком диапазоне молекулярных масс с высокой конверсией за относительно короткий промежуток времени. При

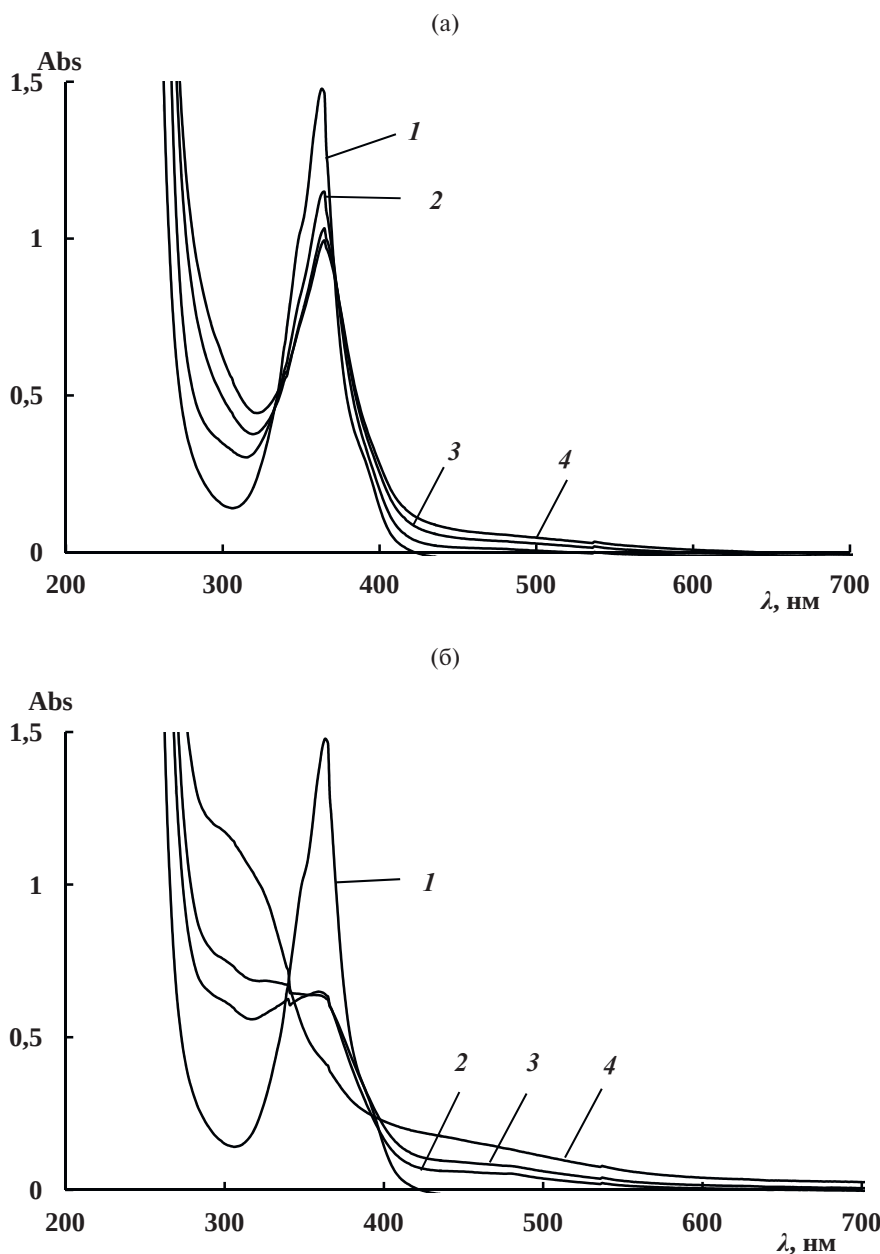


Рис. 8. Спектры поглощения растворов феназина в ДМСО. Облучение светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм; концентрация феназина в ДМСО 0.017 мг/мл; молярное соотношение феназин : *t*-BuBr : Bu₃N = 1 : 100 : 50. 1 – до облучения; 2, 3 – после облучения в присутствии *t*-BuBr (а) и Bu₃N (б) в течение 10 (2) и 30 мин (3); 4, 5 – после добавления Bu₃N (а) и *t*-BuBr (б) и облучения в течение 10 мин (4).

этом полученный полимер обладает способностью к дальнейшей модификации путем сополимеризации. Отличительной особенностью некоторых из предложенных нами систем феназин + броморганическое соединение + амин является возможность проведения синтеза полимеров до глубоких конверсий 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. Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. №. 34. P. 15413.
3. Grishin D.F. // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. № 6. P. 1285.
4. Moad G. // Polym. Int. 2023. V. 72. № 10. P. 849.

5. Zhou Y.N., Li J.J., Wang T.T., Wu Y.Y., Luo Z.H. // Prog. Polym. Sci. 2022. V. 130. P. 101555.
6. Audran G., Bagryanskaya E.G., Marque S.R.A., Postnikov P. // Polymers. 2020. V. 12. № 7. P. 1481.
7. Grishin D.F., Grishin I.D. // Russ. Chem. Rev. 2021. V.90. № 2. P. 231.
8. Anastas P. T., Warner J. C., Green Chemistry: Theory and Practice, New York: Oxford Univ. Press, 1998.
9. Anastas P.T., Zimmerman J.B. // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. № 5. P. 95.
10. Zaremsky M.Yu., Melik-Nubarov N.S. // Polymer Science. C. 2021. V. 63. № 2. P. 126.
11. Chen M., Zhong M., Johnson J.A. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 17. P. 10167.
12. Tehfe M.A., Louradour F., Lalevée J., Fouassier J.-P. // Appl. Sci. 2013. № 3. P. 490.
13. Szczepaniak G., Fu L., Jafari H., Kapil K., Matyjaszewski K. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 7. P. 1779.
14. Romero N.A., Nicewicz D.A. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 17. P. 10075.
15. 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.
16. Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6165.
17. de Avila Gonzalves S., Rodrigues P.R., Pioli Vieira R. // Macromol. Rapid. Commun. 2021. V. 42. № 15 P. 2100221.
18. Corbin D.A., Miyake G.M. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 2. P. 1830.
19. Wu C., Corrigan N., Lim C.-H., Liu W., Miyake G., Boyer C. // Chem. Rev. 2022. V. 122. P. 5476.
20. Len'shina N.A., Shurygina M.P., Chesnokov S.A. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 657.
21. Пат. 2794531 Россия //Бюл. ФИПС 2023. №11.
22. Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D. // Iran. Polym. J. 2021. V. 30. № 11. P. 1117.
23. Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Grishin D.F. // Polymer Science B. 2023. V. 65. № 3. P. 270.
24. Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Grishin D.F. // Polymer Science. B 2023. V. 65. № 4. P. 398.
24. Ровкина Н.М., Лялков А.А. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Уч. пособие. Томск: Томский политехн. ун-т, 2008. Ч.2.
26. Gordon A.J., Ford, R.A. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. New York: Wiley, 1972.
27. Becker H., Domschke G., Fanghanel E. Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum, Deutscher Verl. der Wissenschaften, 1990.
28. Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis / Ed. by N.P. Cheremisinoff. Westwood: Noyes Publ., 1997.
29. Allushi A., Jockusch S., Yilmaz G., Yagci Y. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 20. P. 7785.
30. Drozdenko V., Dolidze I.A., Usacheva M.N., Dilung I.I. // Vysokomol. Soyed. A. 1984. V. 26. № 4. P. 694.
31. Fouassier J.-P., Lalevée J. Photoinitiators for Polymer Synthesis Structures, Reactivity and Applications in Polymerization. GmbH: WILEY-VCH, 2021.
32. Ciftci M., Yilmaz G., Yagci Y. / J. Photopolym. Sci. Technol. 2017. V. 30. № 4. P. 385.
33. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986, V. 86. № 2. P. 401.
34. Usacheva M.N., Dilung I.I. // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. №1. P. 106.
35. Dobrinevskii S.F., Karyov A.V., Maier G.V., Tikhomirov S.A., Tolstorozhev G.B. // J. Appl. Spectr. 1991. V. 55. № 1. P. 692.
36. Yomo T., Sawai H., Urabe I., Yamada Y., Okada H. // Eur. J. Biochem. 1989. V. 179. № 2. P. 293.
37. Chew V.S.F., Bolton J.R. // J. Phys. Chem. 1980, V. 84. № 15. P. 1903.
38. Chew V.S.F., Bolton J.R., Brown R.G., Porter G. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 15. P. 1909.
39. Sirovatka Padon K., Scranton A.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. P. 3336.
40. Corbin D.A., Puffer K.O., Chism K.A., Cole J.P., Theriot J.C., McCarthy B.G., Buss B.L., Lim C.-H., Lincoln S.R., Newell B.S., Miyake G.M. // Macromolecules. 2021. V. 54. № 10. P. 4507.

ПОЛИРОТАКСАНЫ НОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА, ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И АЛЬФА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

© 2024 г. М. П. Курлыкин^а,*, М. А. Головина^а, М. М. Дудкина^а, А. В. Теньковцев^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*e-mail: mike_x@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Предложен новый подход к синтезу полиротаксанов на основе полиэтиленимин–блок–полиэтиленгликоль–блок–полиэтиленимин и альфа-циклодекстрина. Показано, что ацилирование свободных аминогрупп полипсевдоротаксана эффективно блокирует распад комплекса в растворе. Структура полученных сополимеров подробно охарактеризована методами ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, ИК и ГПХ. Обнаружена аномально большая оптическая активность полученных ротаксанов, вероятно, являющаяся следствием образования хиральных спиральных супрамолекулярных структур.

DOI: 10.31857/S2308113924030021, EDN: LVMKYU

ВВЕДЕНИЕ

Ротаксаны – необычный класс супрамолекулярных соединений, состоящий из несвязанных макроциклов, нанизанных на макромолекулу. В настоящее время эти соединения привлекают большое внимание как возможные структурные единицы для создания молекулярных машин [1] и полимерных носителей биологически важных соединений. Так, например, было установлено [2], что полиротаксан на основе линейного полиэтиленимина (ПЭИ) и альфа-циклодекстрина обладает большей эффективностью трансфекции и меньшей цитотоксичностью по сравнению с линейным ПЭИ, что может быть использовано для разработки новых невирусных векторов доставки генов при генной терапии. Были синтезированы различные полиротаксаны, в которых варьировался как размер макроцикла (альфа-циклодекстрин–циклогексамальтоза, бета-циклодекстрин–циклогептамальтоза и др.), так и центральный элемент полиротаксана, например, как полиэтиленгликоль (ПЭГ), полипропиленгликоль (ППГ), полилизин или полиэтиленимин [3–7]. Было показано [8], что в случае полиэтиленимина псевдоротаксаны образуются только при pH > 10, в то время как полипсевдоротаксаны с сердечником полиэтиленоксидного типа формируются при любых значениях pH. Эта особенность позволила синтезировать полипсевдоротаксан с использованием

в качестве сердечника триблочного сополимера (ПЭИ–блок–ПЭГ–блок–ПЭИ). Также был синтезирован аналогичный термочувствительный полиротаксан с сердечником, представляющим собой триблок-сополимер поли-2-алкил-2-оксазолин–блок–полиэтиленгликоль@альфа-циклодекстрин–блок–поли-2-алкил-2-оксазолин, и было изучено его поведение в водных растворах [9].

Структурной особенностью полученных полиротаксанов является нестатистическое расположение макроциклов вдоль полимерной цепи. Цель настоящей работы – получение изомерных полиротаксанов с более равномерным расположением остатков альфа-циклодекстрина вдоль основной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимеров использовали 2-этил-2-оксазолин (“Aldrich”) и альфа-циклодекстрин (“Acros”). Внутренним блоком полиротаксана служил альфа,омега-диаминополиэтиленгликоль 2000, полученный по известной методике [10].

Спектры ЯМР получали на спектрометре “Bruker AC400” (400 МГц) для растворов в дейтерированном диметилсульфоксиде. Диализ осуществляли с применением диализных мешков

(“CelluSep”, “Orange Scientific”) с MWCO 3500 и 6000. Хроматографический анализ проводили на хроматографе “Shimadzu LC-20AD” с колонкой SDA0830055E1 (5 мкм, 8.0 мм × 300 мм, “PSS”) с использованием рефрактометрического детектора. В качестве подвижной фазы применяли раствор LiBr (0.1 моль/л) в ДМФА при температуре 60 °С.

ИК-спектры регистрировали в таблетках KBr на спектрофотометре “Shimadzu IR Affinity-1S” в режиме многократного нарушенного полного внутреннего отражения с разрешением 4 см⁻¹, число сканов — 30. Молекулярную массу полученных образцов определяли методом статического светорассеяния, для растворов 2-нитропропана, с помощью прибора “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”), который оснащен диодным лазером “Photocor DL” (длина волны $\lambda = 632.8$ нм, мощность 5–30 мВт). Оптическую активность образцов определяли для 0.5 мас. %-ных растворов в воде с использованием прибора “POLAX-2L” (на D-линии натрия 589.1 нм). Растворители абсолютировали с использованием стандартных методик.

Получение полиротаксана — поли-2-этил-2-оксазолин@альфа-циклодекстрин-блок-ПЭГ@альфа-циклодекстрин-блок-поли-2-этил-2-оксазолин@ альфа-циклодекстрин

Сополимер ПЭИ-блок-ПЭГ-блок-ПЭИ получали по известной методике [11]. 0.06 г триблок-сополимера растворили в 7.6 мл насыщенного водного раствора альфа-циклодекстрина (1.1 г альфа-циклодекстрина в указанном количестве воды). Смесь подвергли ультразвуковому облучению в водяной бане в течение 10 мин при температуре 60 °С и pH 11, после чего реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 12 ч. К полученной суспензии при интенсивном перемешивании добавляли 3 мл ангидрида пропионовой кислоты. Выпавший осадок отделяли центрифугированием и диализовали относительно воды 12 ч (MWCO 3500). Выход 0.95 г.

ЯМР ¹H (ДМСО, d_H, м.д.): 5.52 (ОН-2, д); 5.41 (ОН-3, д); 4.80 (СН-1, д); 4.48 (ОН-6, т); 3.51 (СН₂-СН₂-О, с); 3.33 (СН₂-СН₂-N, с); 2.28 (СО-СН₂-СН₃, ш.с); 0.96 (СО-СН₂-СН₃, ш.с).

ЯМР ¹³C (ДМСО, d_C, м.д.): 173.2 (C=O); 101.9 (C₁); 82.0 (C₄); 73.2 (C₂); 72.1 (C₃); 69.8 (C₅); 60.0 (C₆); 44.4 (СН₂-СН₂-N); 40.4 (СН₂-СН₂-О); 24.9 (СО-СН₂-СН₃); 9.4 (СО-СН₂-СН₃).

ИК (см⁻¹): 3410 (ОН св.); 2880 (ОН несв.); 1640 (C=O); 1476 (СН₂); 1426 (СН₃); 1036 (C-O).

Остальные полиротаксаны получали по аналогичной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения изомерных полиротаксанов с более равномерным расположением остатков циклодекстрина вдоль цепи, дитозилат ПЭГ2000, полученный взаимодействием ПЭГ-2000 с тозилхлоридом в условиях реакции Эйнхорна (хлороформ, пиридин, 4-диметиламинопиридин), был использован в качестве инициатора полимеризации 2-этил-2-оксазолина по схеме. В результате был синтезирован поли-2-этил-2-оксазолин-блок-ПЭГ-2000-блок-поли-2-этил-2-оксазолин. Кислотный гидролиз полученного сополимера (водная HCl, 100 °С, 24 ч) позволил получить ПЭИ-блок-ПЭГ-2000-блок-ПЭИ. Нагревание этого сополимера с насыщенным водным раствором альфа-циклодекстрина в щелочной среде (pH 11) привело к получению псевдоротаксана: полиэтиленмин@альфа-циклодекстрин-блок-ПЭГ-2000-@альфа-циклодекстрин-блок-полиэтиленмин@альфа-циклодекстрин (P1) со статистическим распределением макроциклов вдоль цепи. Блокирование макроциклов на основной цепи было проведено ацилированием свободных аминогрупп полиэтиленминных блоков избытком ангидридов: уксусной, пропионовой, масляной и изомасляной кислот при pH 12, т.е. в условиях, обеспечивающих гидролиз получающихся в качестве побочных продуктов ацилированных остатков циклодекстрина. В результате синтеза (Схема 1) были получены образцы неописанных ранее полиротаксанов: поли-2-алкил (метил, этил, пропил, изопропил)-2-оксазолин@альфа-циклодекстрин-блок-ПЭГ-2000@альфа-циклодекстрин-блок-поли-2-алкил (метил, этил, пропил, изопропил)-2-оксазолин@альфа-циклодекстрин (P2–P5) со статистическим распределением макроциклов вдоль цепи.

Как следует из данных спектроскопии ЯМР ¹H, в полученном образце, например, в спектре полиротаксана P3 (рис. 1), присутствуют сигналы 5.56 (ОН-2, д); 5.52 (ОН-3, д); 4.80 (СН-1, д); 4.50 (ОН-6, т) относящиеся к остаткам циклодекстрина, сигналы при 3.51 (СН₂-СН₂-О, с) свидетельствующие о наличии полиэтиленоксидных цепей и сигналы при 3.33 (СН₂-СН₂-N, с); 2.33 (СО-СН₂-СН₃, ш.с); 0.98 (СО-СН₂-СН₃, ш.с) — относящиеся к остаткам пропионовой кислоты. В спектрах полиротаксанов с остатками уксусной, масляной и изомасляной кислот (P3, P4 и P5) наряду с сигналами циклодекстрина и ПЭГ наблюдаются сигналы метильной, пропильной

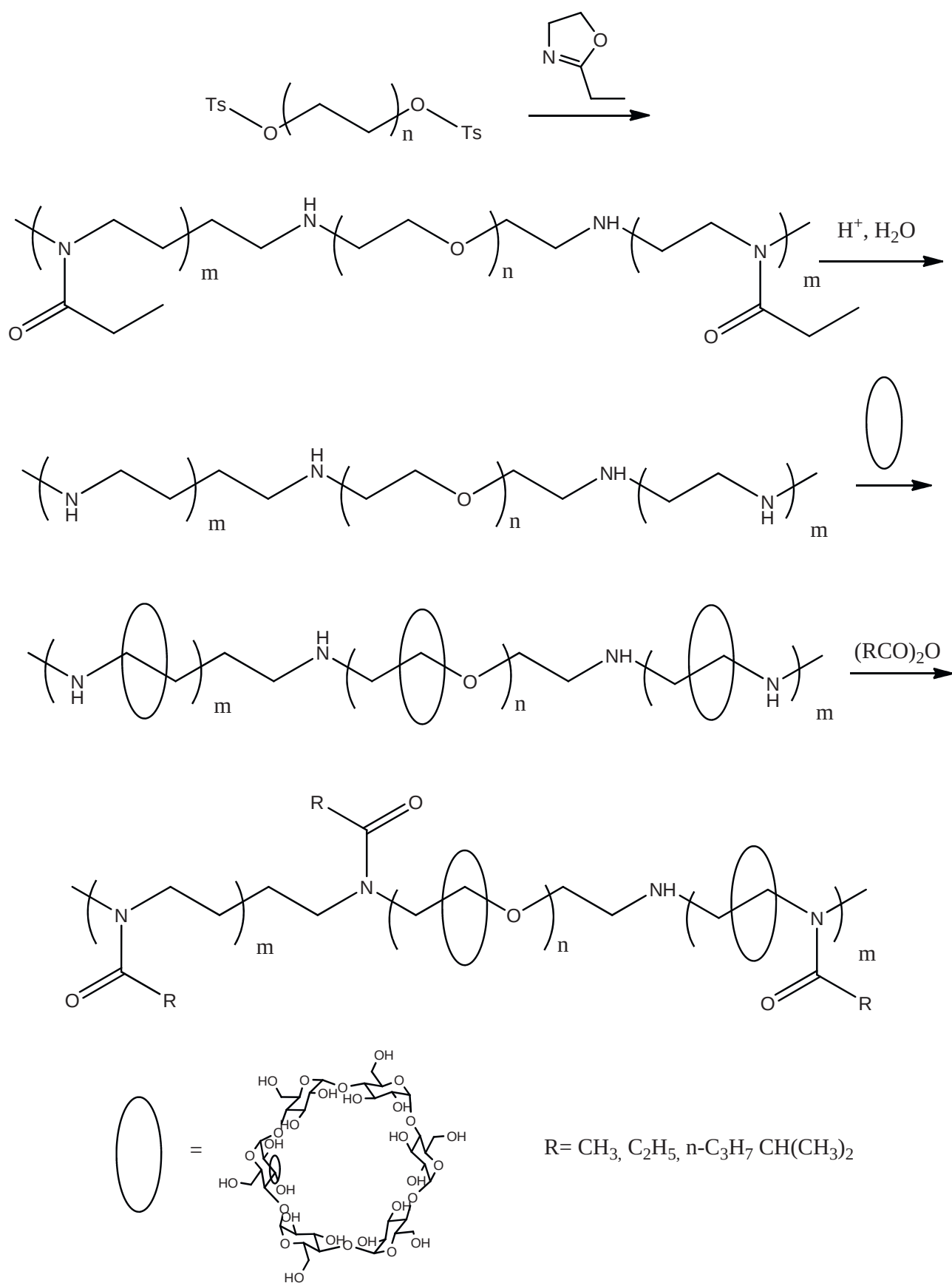


Схема 1

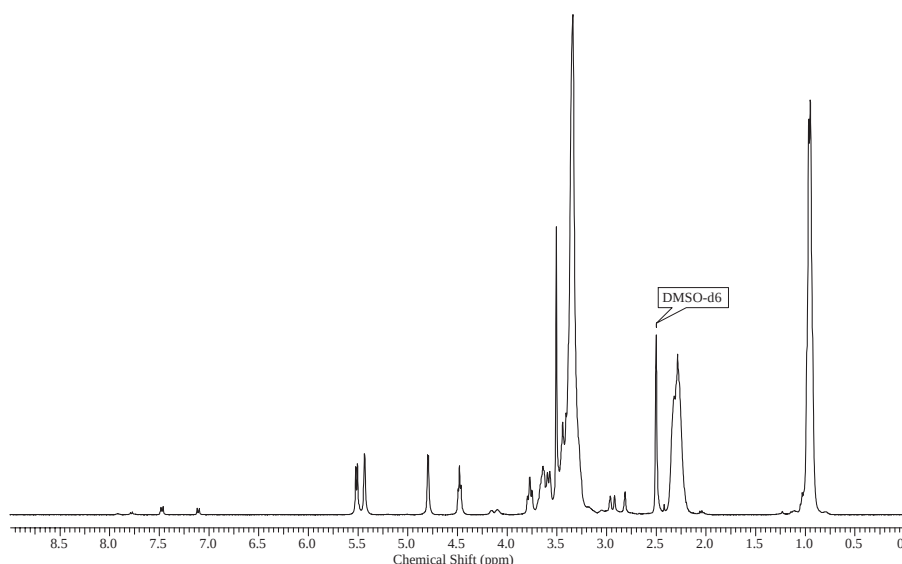


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H полиротаксана Р3.

и изопропильной групп, что подтверждает структуру полученных полимеров.

Среднечисленная молекулярная масса сердечника — ПЭИ–блок–ПЭГ-2000–блок–ПЭИ, найденная из данных ЯМР-спектроскопии, составила 6500, в то время как средневесовая молекулярная масса M_w , определенная методом ГПХ с использованием полиэтиленоксидных стандартов, равна 8200.

Как следует из данных ГПХ, полученные образцы полиротаксанов Р3 и Р4 являются мономодальными, что в комбинации со спектральными данными подтверждает строение синтезированных объектов. Молекулярная масса полученных полиротаксанов, определенная методом статического светорассеяния, составила 21000, 19000, 20000 и 17000 для Р2–Р5 соответственно.

Анализ спектральных данных свидетельствует о том, что плотность содержания макроциклов вдоль цепи составляет 0.3 на группу $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$, где $\text{X}=\text{O}$ или N , и указывает на относительно равномерное распределение циклодекстринов вдоль основной цепи макромолекулы.

Полученные полиротаксаны, как было установлено, обладают очень высокой оптической активностью. Описанные ранее полиротаксаны [9] с центральным полиротаксановым блоком и концевыми поли-2-этил- и поли-2-метил-2-оксазолиновыми фрагментами образуют в воде истинные растворы в отличие от аналогичных полиротаксанов с более гидрофобными остатками масляной и изомасляной кислот, которые образуют в водных растворах значительное количество агрегатов, что делает невозможным корректное измерение их оптической активности. Однако

в случае полимеров с поли-2-этил-2-оксазолиновыми блокирующими группами [9] оптическое вращение полимера в воде составило $[\alpha]_D = 315^\circ$. Принимая во внимание аддитивность этого параметра, а также содержание циклодекстриновых фрагментов — 11 мас. %, оптическая активность механически заблокированного фрагмента полиротаксана составляет около $[\alpha]_D = 2860^\circ$, что почти в 20 раз превышает активность чистого циклодекстрина ($[\alpha]_D = 150^\circ$). Из литературы известно, что образование гелиценов и аналогичных спиралевидных структур приводит к резкому возрастанию оптической активности. Обнаруженная нами экзальтация оптического вращения также, по всей вероятности, связана с образованием спиральных супрамолекулярных структур за счет образования межмолекулярных водородных связей между остатками циклодекстрина.

В случае полиротаксанов со статистическим распределением макроциклов вдоль цепи измерение оптической активности полученных триблок-сополимеров показало, что удельное оптическое вращение полиротаксана, макроциклы в котором блокированы пропионильными группами, составило $[\alpha]_D = 1368^\circ$, в то время как аналогичный полимер с бутирильными группами обладает оптическим вращением $[\alpha]_D = 1578^\circ$. Сравнение оптических активностей полиротаксанов с различным расположением блокирующих групп показывает некоторое уменьшение значения $[\alpha]_D$, возникающее, по всей видимости, в результате уменьшения размеров связанных водородными связями агрегатов циклодекстрина в случае ротаксанов с равномерным распределением макроциклов. Это подтверждает предположение о формировании в случае триблок-сополимеров с ротаксановым центральным блоком

спиральных супрамолекулярных структур, которые вносят определяющий вклад в значение удельного оптического вращения.

Следует отметить, что полиротаксаны P2–P5, в отличие от их аналогов с нестатистическим расположением макроциклов вдоль цепи, не проявляли термочувствительности в водных растворах, что, вероятно, связано с увеличением гидрофильности полимеров вследствие наличия большего числа гидрофильных циклодекстриновых фрагментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полипсевдоротаксана ПЭИ–блок–ПЭГ–блок–ПЭИ продемонстрирован новый подход к синтезу полиротаксанов, полученных в условиях “one-pot” реакции. Показано, что ацилирование полипсевдоротаксанов эффективно блокирует распад супрамолекулярного комплекса. Обнаружено аномально высокая оптическая активность синтезированных полимеров, возникающая в результате образования спиральных гелиценоподобных ассоциатов.

Работа выполнена по Госзаданию с регистрационным номером проекта 124013000728-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akihito H., Hiroyasu Y., Akira H. // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. V. 21. P. 3344.
2. Hu L., Wan N., Ma X., Jing Z., Zhang Ya., Chen Z., Si-Yuan Z., Zhang B. // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. P. 125102.
3. Yoshinori A., Nobuhiko Y. // *J. Mater. Chem. B*. 2019. V. 7(13). P. 2123.
4. JaeYeong Ch., Hiroharu A. // *Soft Matter*. 2022. V. 18(46). P. 8885.
5. Seale J.S.W., Song B., Qiu Yu., J. Fraser Stoddart // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144(37). P. 16898.
6. Shuai X., Porbeni F.E., Wei M., Bullions T., Tonelli A.E. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 3778.
7. Lu J., Mirau P.A., Tonelli A.E. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 3276.
8. Choi H.S., Ooya T., Lee S.Ch., Sasaki Sh., Kurisawa M., Uyama H., Yui N. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 6705.
9. Kirila T.U., Golovina M.A., Kurlykin M.P., Filipov A.P., Tenkovtsev A.V. // *Eur. Polym. J.* 2023 V. 196 P. 112256.
10. Zalipsky S. // *Bioconjugate Chem.* 1995. V. 6. P. 150.
11. Lee S. C., Choi H.S., Ooya T., Yui N. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 7464.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ В СУЛЬФОЛАНЕ

© 2024 г. А. М. Пичугин^{а, *}, Е. М. Сухарева^а, А. Д. Дубинина^а, Ю. М. Мкртчян^а,
А. О. Панов^а, Е. А. Алыкова^а, Е. Н. Савельев^а, В. М. Светличный^б, И. А. Новаков^а

^аВолгоградский государственный технический университет 400005 Волгоград, пр. им. Ленина, 28

^бИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, В.О. Большой пр., 31

*e-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.06.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята в печать 11.09.2024 г.

Показано, что в условиях одностадийной высокотемпературной циклизации в смеси растворителей сульфолан–толуол адамантансодержащие диамины проявляют высокую реакционную способность. На их основе были синтезированы полиимиды со значениями приведенной вязкости (1.3–1.4 дл/г), пленки на основе которых обладают хорошими термическими свойствами и низким индексом желтизны (1.1–1.2).

DOI: 10.31857/S2308113924030037, EDN: LVLIDH

ВВЕДЕНИЕ

Полиимиды активно применяют во многих областях, среди которых аэрокосмическая промышленность и автомобилестроение – области высоких технологий [1–8]. Однако так называемые ароматические ПИ-пленки, обычно желтого или темно-коричневого цвета, имеют плохой оптический коэффициент пропускания, обусловленный образованием комплекса с переносом заряда между электронодонорным фрагментом диамина и электроноакцепторным фрагментом диангидрида [9–11], что ограничивает их использование в микроэлектронике и оптоэлектронике.

Оптическую прозрачность ПИ можно улучшить введением в полиимидные цепи фторсодержащих заместителей, таких как трифторметильные, гексафторизопротильные или перфторгруппы [12–16] гибких связей [17–21], алифатической (алициклической) структуры [22–26], несимметричных звеньев [27, 28], метазамещенных структур [29, 30], объемных боковых групп [31–33] или некомпланарных структур [34, 35]. Среди приведенных стратегий самыми эффективными признаются введение трифторметильных и алициклических фрагментов в структуру полимера. Однако ПИ на основе фторсодержащих диаминов имеют слабую окраску, а низкая реакционная способность не дает

возможности получать их с высокой молекулярной массой без использования катализатора, который, в свою очередь, способствует увеличению индекса цветности и уменьшению прозрачности ПИ-пленок [36]. Вместе с тем введение адамантансодержащих фрагментов в состав макромолекул повлечет за собой образование прозрачных бесцветных ПИ, при некотором ухудшении термических свойств. По мнению авторов работы [36], комбинирование адамантансодержащего и фторсодержащего диаминов в качестве сомономеров вызывает синергетический эффект и позволяет получать ПИ с высоким комплексом эксплуатационных характеристик.

Так, в работе [37] показано, что введение адамантансодержащего диамина в структуру ПИ на основе диангидрида 6FDA и диамина TFBD по данным рентгеноструктурного анализа приводит к полному разупорядочиванию структуры, способствуя тем самым большей прозрачности таких ПИ даже при добавлении адамантансодержащего мономера в количестве 20 мол. %. В работах [38–46] были изучены кинетические закономерности синтеза алициклосодержащих и кремнийсодержащих ПИ в *m*-крезоле, нитробензоле и в смеси *N*-метилпирролидон–толуол.

В настоящей работе для синтеза оптически прозрачных (со)полиимидов с высокими значениями приведенной вязкости предложено

использовать смесь растворителей сульфолан–толуол. Цель работы – выявление закономерностей синтеза новых оптически прозрачных ПИ и изучение их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали диангидрид(4,4'-изопропилидендифенокси)-*бис*-(фталевый ангидрид) – **BPADA (1)**, который предварительно прогревали при температуре 200 °С в течение 1 ч. Алициклические диамины 1,3-бисаминоэтиладамантан (**2**) и 1,3-бисаминометиладамантан (**3**) получали согласно методике [47].

1,3-Бисаминоэтиладамантан очищали вакуумной перегонкой (4 мм рт.ст.) при температуре 115–118 °С. Содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии составляло 97.5%.

ИК-спектр; ν , см⁻¹: 3361.2 (NH₂), 3288.0, 2928.7 (CH), 2855.7, 1608.9 (NH₂), 1453.2 (CH₂), 13954.5, 1362.0, 1347.5, 1317.0, 1292.8, 1278.0, 1260.0, 1185.0, 1148.0, 1105.0, 1098.0, 1070.0, 1054.0, 1021.0, 988.0, 970.0, 957.0, 940.0, 925.0, 810.0, 762.0, 718.0. Спектр ЯМР ¹H; δ , м.д.: 0.93 (с., 4H NH₂), 1.16–1.39 (м., 12H CH₂ Ad, 4H CH₂–CH₂–NH₂), 1.89 (с., 2H CH Ad), 2.63 (с., 4H CH₂–CH₂–NH₂). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I , отн. %): 179 (4.9), 135 (7.9), 30 (100).

1,3-Бисаминометиладамантан очищали вакуумной перегонкой (4 мм рт.ст.) при температуре 98–102 °С. Содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии составляло 99.95%.

ИК-спектр; ν , см⁻¹: 3338.2 (NH₂), 3308.0, 2930.4 (CH), 2909.4, 2853.7, 1616.9 (NH₂), 1453.2 (CH₂), 1384.5, 1362.0, 1347.5, 1317.0, 1292.8, 1273.0, 1250.0, 1200.0, 1186.0, 1150.0, 1142.0, 1105.0, 1098.0, 1068.0, 1046.0, 987.0, 977.0, 960.0, 943.0, 911.0, 810.0, 770.0, 706.0. Спектр ЯМР ¹H; δ , м.д.: 0.88 (с., 4H NH₂), 1.44–1.64 (м., 12H CH₂ Ad), 1.94 (с., 2H CH Ad), 2.27 (с., 4H CH₂–NH₂). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I , отн. %): 165 (22), 136 (12), 135 (100), 107 (7.1), 105 (4.1), 93 (23), 91 (7.2), 81 (7.8), 79 (28), 77 (7, 13), 57 (7).

В данной работе также задействовали коммерческие реагенты: 2,2'-*бис*-(трифторметил)бифенил-4,4'-диамин – **TFDB (4)** фирмы “BL Dpharm” (Китай) и *m*-фенилендиамин – **MFD (5)** фирмы “J&K” (Китай).

Растворители: толуол, *N*-метилпирролидон (**МП**), сульфолан и *сим*-тетрахлорэтан предварительно перегоняли в вакууме при 14 мм рт.ст., а ТГФ и CHCl₃ фирмы “CDH” (Китай) перегоняли

под атмосферным давлением. Диамины 4 и 5 применяли без дополнительной очистки.

Для подтверждения структуры синтезированных мономеров и полимеров использовали ИК-фурье-спектрометр “Nicolet 6700” фирмы “TermoElectron” (США) с приставкой “Smart Performer”, кристалл Zn–Se, НПВО.

Спектры ЯМР ¹H снимали на ЯМР-спектрометре “Varian” (США) “Mercury-300 BB”, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, при частоте 300.73 МГц, растворитель CCl₄.

Масс-спектрометрические исследования осуществляли на хромато-масс-спектрометрическом комплексе на базе хроматографа “Кристалл-5000” фирмы “Хроматэк” (Россия).

В табл. 1 представлены обозначения для использованных мономеров и синтезированных полимеров.

Таблица 1. Обозначение диаминов для синтеза полиимидов на основе BPADA

Обозначение со(полиимида)	Диаминовый фрагмент
ПИ-1 ПИ-2 ПИ-3	1,3-BAEA 1,3-BAMA MFD
ПИ-4 СПИ	TFDB 1,3-BAEA (20 мол. %) + + TFDB (20 мол. %)

Методика синтеза полиимидов ПИ-1–ПИ-4 и СПИ

В трехгорлый реактор с рубашкой емкостью 250 мл, снабженный обратным холодильником, верхнеприводной мешалкой и насадкой Дина–Старка, при комнатной температуре загружали 90 мл сульфолана или МП и 45 мл толуола. Затем смесь растворителей прогревали до температуры синтеза (130, 135 или 140 °С), после чего в колбы, с заранее взвешенными навесками по 0.027 моля диамина (диаминов в случае получения СПИ) и диангидрида добавляли по 10 мл смеси растворителей из реактора для их растворения. Полученные растворы диаминов термостатировали до температуры синтеза и одновременно вливали в реактор. При вливании наблюдали образование полиамидокислоты (**ПАК**) в виде белого осадка, который растворялся в зависимости от синтеза от 1 до 15 мин. Затем реакционную массу нагревали при температуре синтеза в течении 3 ч, отбирая пробы. После этого температуру синтеза повышали до 140 °С и нагревали массу еще 3 ч. Образование имидной структуры подтверждали данными ИК-спектроскопии (рис. 1).

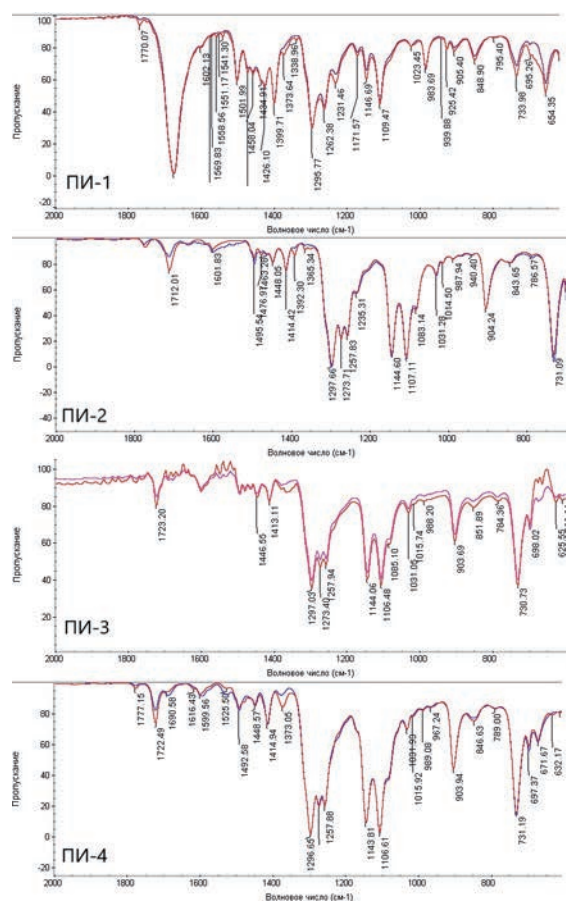


Рис. 1. ИК-спектры ПИ-1 для ВРАДА–1,3-ВАЕА (а), ПИ-2 для ВРАДА–1,3-ВАМА (б), ПИ-3 для ВРАДА–МFD (в) и ПИ-4 для ВРАДА–TFDB (г) при синтезе в смеси сульфолан–толуол в начальной (1, спектр синего цвета) и конечной точке (2, спектр красного цвета) проведения кинетических исследований. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Далее из реакционной массы упаривали толуол, а полученный вязкий раствор высаживали в 5-кратный избыток ацетона (в случае ПИ-4 – этанола). Выпавший осадок полиимида отфильтровывали, промывали ацетоном (в случае ПИ-4 – этанолом), переосаждали из ТГФ и сушили при 100 °С в сушильном шкафу. Выход полимера составил 97–99% от теоретического.

СПИ при изменении соотношения исходных мономеров m и n получали аналогичным образом с учетом пересчета загрузки ингредиентов.

Методика проведения циклодегидратации адамантансодержащих полиамидокислот в смесях растворителей

Для проведения исследований с момента полного растворения ПАК в реакторе, из реакционной колбы через каждые 20 мин в ходе реакции циклизации при 130, 135, 140 °С отбирали

по 2 мл реакционной смеси. Отобранные образцы реакционных смесей охлаждали до комнатной температуры, записывали их ИК-спектры и с помощью программного обеспечения “TQ Analyst” фирмы “TermoElectron” (США) площади пиков ИК-спектров в областях 1780 и 1370 см^{-1} в процессе имидизации. Исследования циклодегидратации ПАК в растворе в условиях азеотропной отгонки воды проводили по методике [38].

Долю зациклизованных амидокислотных групп β' рассчитывали по формуле $\beta' = D_t / D_\infty$, где D_t и D_∞ – оптические плотности имидной полосы в области 1780 см^{-1} соответственно в момент времени t и для полностью заимидизованной ПАК в растворе (прогретой дополнительно при 180 °С в течение 3 ч).

Приготовление образцов полиимидных пленок

Для получения пленок и дальнейшего исследования их свойств использовали реакционный раствор синтезов, проводимых при самой высокой температуре 140 °С (135 °С в случае СПИ), после осуществления кинетических исследований реакционную массу нагревали дополнительно 3 ч при 140 °С.

Образцы полиимидных пленок ПИ-1–ПИ-4 и СПИ толщиной 25–35 мкм получали методом полива рассчитанного количества приготовленного 15%-ного раствора полимера в смеси растворителей 1-метокси-2-(2-метоксиэтокси)этан : 2-МеТНГ (80 : 20 об. %) на стеклянную подложку. Полученные полимерные покрытия на подложке постепенно нагревали в вакуумном шкафу до 80 °С в течение 1 ч и выдерживали при этой температуре 1 ч. Далее температуру повышали до 150 °С и образцы также выдерживали 1 ч. Сформированные пленки снимали со стекла после смачивания поверхности водой и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Метод испытания на одноосное растяжение выполняли на универсальной испытательной машине марки “Zwick/Roell” (5 кН) в соответствии с ГОСТ 142 36-81 (СТ СЭВ 1490-79). Для испытания на растяжение использовали образцы в форме прямоугольников длиной 100 мм, шириной 10 ± 0.2 мм, толщиной 0.4 ± 0.2 мм². Скорость испытания составляла 10 ± 0.1 мм/мин. Образцы помещали в зажимы, равномерно затягивали, чтобы происходило скольжение при испытании, после чего подвергали растяжению, и окончанием испытания являлся разрыв образца.

Оптические свойства полиимидных пленок изучали на спектрофотометре “СФ-56” фирмы “ОКБ Спектр” (Россия) путем измерения

оптической прозрачности пленки в зависимости от длины волны в диапазоне от 180 до 1100 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растущий интерес к синтезу полиимидов, содержащих алициклические структуры, диктует необходимость определить их место в ряду диаминов, используемых в синтезе полиимидов.

Как было показано ранее в работе [41], лимитирующей стадией синтеза ПИ в растворе является стадия циклодегидратации образующейся ПАК. Поэтому для нахождения оптимальных условий проведения процесса имидизации синтезированных полиаминокислот в растворе сульфолан–толуол было выполнено кинетическое исследование циклодегидратации адамантансодержащих полиаминокислот ПАК-1–ПИ-4 при температуре 130–140 °С.

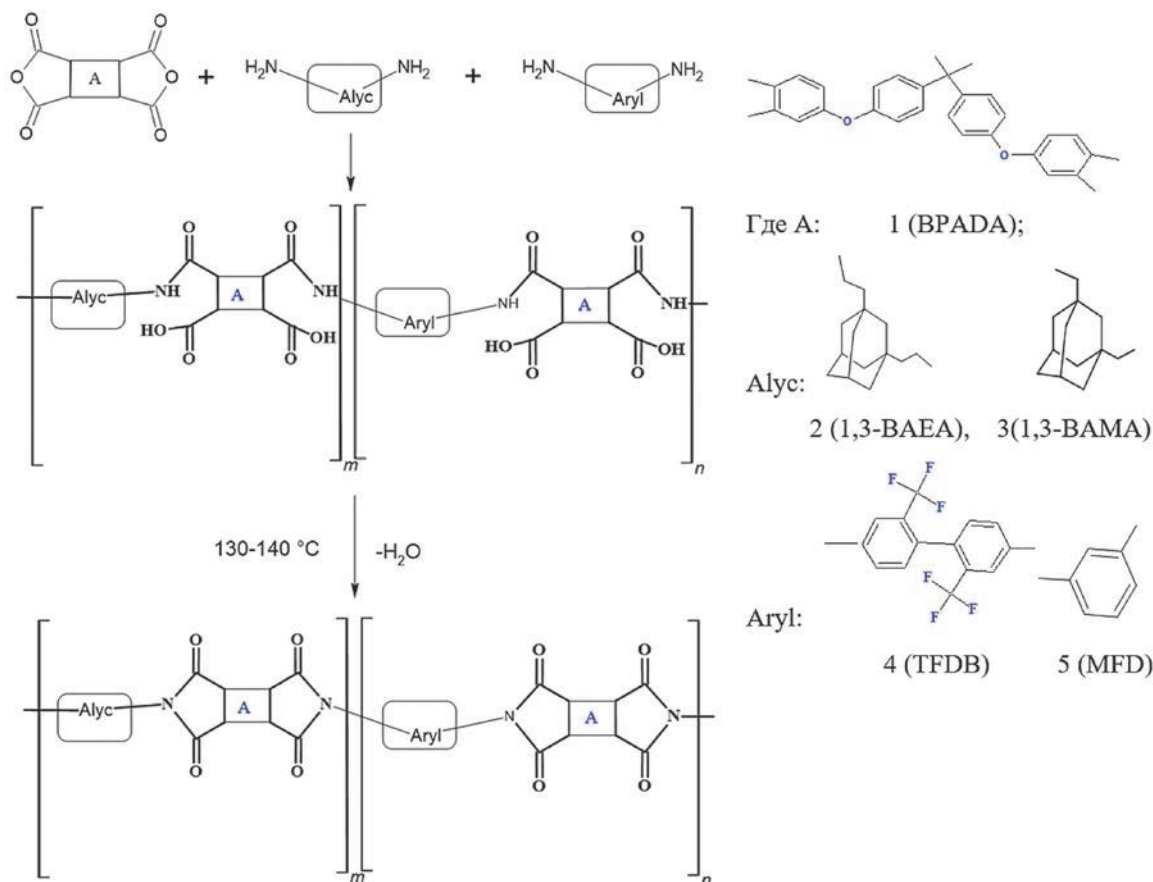
Методом одностадийной высокотемпературной полициклизации были синтезированы ПИ по следующей схеме:

В процессе синтеза в растворе в смеси сульфолан–толуол при взаимодействии диаминов (1,3-BAEA, 1,3-BAMA, TFDB и MFD) с диангидридом (BPADA) происходит образование соответствующей полиаминокислоты, которая без выделения превращается в соответствующий полиимид. ИК-спектры полученных ПИ представлены на рис. 1. В данном случае толуол используется в качестве азеотропообразователя, что способствует лучшему отхождению воды в процессе циклодегидратации ПАК.

В качестве примера на рис. 2 показаны кинетические кривые, соответствующие циклизации полиаминокислот на основе диангидрида BPADA и диаминов 1,3-BAEA и TFDB при получении СПИ при температуре 135 °С.

Линейные анаморфозы кинетических кривых взаимодействия диамина 1,3-BAEA с диангидридом BPADA показаны на рис. 3.

Как видно из представленных данных, более реакционноспособный адамантансодержащий диамин 1,3-BAEA быстрее достигает 100%-ной степени имидизации по сравнению с менее



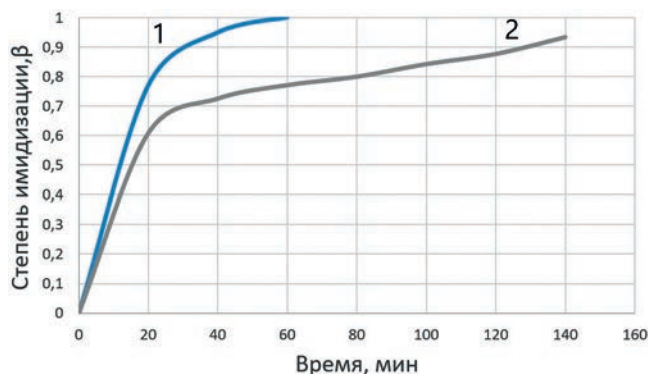


Рис. 2. Кинетические кривые имидизации СПИ на основе диангида BPADA и диаминов 1,3-BAEA (1) и TFDB (2) при 135 °С.

реакционноспособным диамином TFDB (данный ПИ достигает 100%-ной степени имидизации к 240-й минуте).

Константы скорости циклизации амидокислотных звеньев синтезированных полимеров, рассчитанные по уравнению для реакций первого порядка [48, 49] по формуле $k = -\ln\beta/t$, где $\beta = 1 - \beta'$, представлены в табл. 2. Также проведено сопоставление кинетических данных, позволяющих оценить влияние химического строения ароматического и адамантансодержащего диаминов на скорость реакции циклодегидратации полиаминокислоты в соответствующий полиимид.

Из табл. 2 видно, что константа скорости для ПИ-1 в смеси растворителей МП–толуол составила 37.5–51.2 с⁻¹, что ниже константы скорости для данного ПИ-1 при проведении синтеза в смеси сульфолан–толуол (57.8–70.5 с⁻¹). Это, вероятно, обусловлено более высоким значением дипольного момента $\mu = 4.90$ Д и диэлектрической проницаемости $\epsilon = 43.3$ сульфолана по сравнению с МП, для которого $\mu = 4.08$ Д, $\epsilon = 33.3$ [42]. Необходимо отметить, что сульфолан обладает высокой полярностью ($E_T = 44$ ккал/моль). Увеличение констант скорости поликонденсации в случае полиимидов, а также ряда других химических реакций при использовании среды с большей диэлектрической проницаемостью и полярностью отмечалось и ранее [41, 43–46].

Таким образом, более высокие константы скорости циклодегидратации характерны для ПИ-1 на основе диамина 2, имеющего наибольшее значение величины заряда на атоме азота. Вместе с тем для этого ПИ значения E_a выше (32.66 кДж/моль), чем для ароматических ПИ-3 (28.24 кДж/моль) и ПИ-4 (27.30 кДж/моль), имеющих наименьшее значение величин зарядов на атомах азота. Данный факт можно объяснить

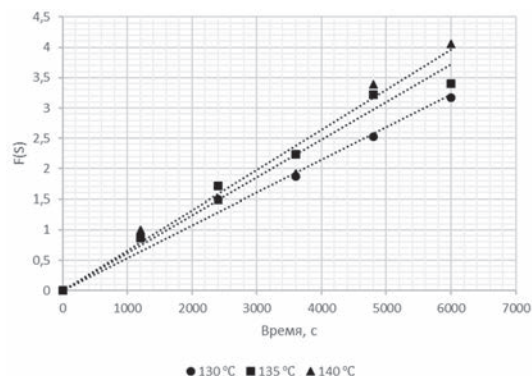


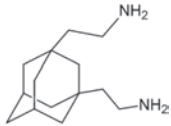
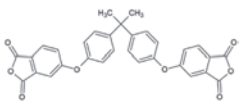
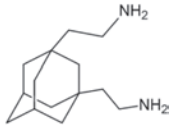
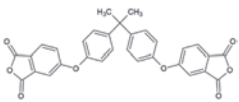
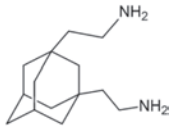
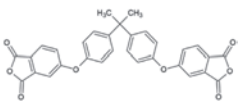
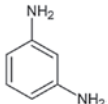
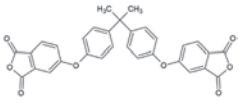
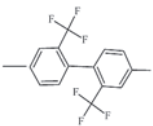
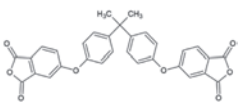
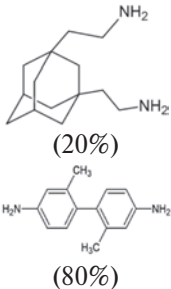
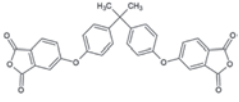
Рис. 3. Линейные анаморфозы кинетических кривых взаимодействия диамина 1,3-BAEA с диангидридом BPADA (ПИ-1) при температуре 130 (1), 135 (2) и 140 °С (3).

тем, что в ПИ на основе ароматических диаминов (4 и 5) значение энергии диссоциации связей NH в ПАК(–CONH–) меньше, чем в ПИ на основе высокоосновных диаминов 2 и 3, демонстрирующих более высокое значение величин зарядов на атомах азота. Сопоставление зарядов на атомах азота диаминов 2 и 3 со значениями энергии активации процесса циклодегидратации ПАК для ПИ-1 и ПИ-2 позволяет предположить, что больший заряд на атоме азота диамина может приводить к повышению величины энергии диссоциации связей NH [41, 46].

Так, в работе [41] была показана взаимосвязь величин энергии диссоциации связей NH, рассчитанных на основе значений частот валентных и деформационных колебаний этих связей в ИК-спектрах диаминов, pK_a соответствующих диаминов и зарядов на атомах азотов. Сопоставление этих данных свидетельствует, что для адамантансодержащих диаминов повышение их реакционной способности коррелирует с повышением величины энергии диссоциации связей NH в ПАК. Бóльшее значение E_a для ПИ-2 (41.05 кДж/моль), возможно, также связано со значительным влиянием конформационно жесткого адамантанового фрагмента в процессе образования оптимальных для дегидратации конформаций амидокислотных фрагментов ПАК (групп NH и COOH). Таким образом, меньшие стерические препятствия и меньший заряд на атомах азота соответствующих диаминов могут приводить к снижению E_a в процессе образования имидных циклов. При этом адамантансодержащие диамины по сумме факторов оказываются более предпочтительными при циклодегидратации ПАК, так как константа скорости при их использовании увеличивается примерно в 1.5 раза.

Более глубокое изучение конформационных факторов может являться темой дальнейших исследований.

Таблица 2. Результаты кинетических исследований

Полимер	Диаминовый фрагмент ПИ	Заряд на атомах азота по Лоудину	Диангидридный фрагмент	Температура реакции, °С	$k \times 10^{-5}, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$A \times 10^{-5}, \text{с}^{-1}$
ПИ-1 (сульфолан–толуол)		1 N = –0.391 16 N = –0.390		130 135 140	57.8 65.2 70.5	32.66	125.349
ПИ-1 (МП–толуол)		1 N = –0.391 16 N = –0.390		130 135 140	37.5 45.3 51.2	43.03	143.575
ПИ-2 (сульфолан–толуол)		1 N = 0.388 14 N = 0.387		130 135 140	27.8 31.3 37.5	41.05	58.297
ПИ-3* (сульфолан–толуол)		1 N = –0.316 7 N = –0.317		130 135 140	53.8 62.0 66.0	28.24	149.62
ПИ-4 (сульфолан–толуол)		1 N = –0.311 12 N = –0.311		130 135 140	31.3 34.7 38.2	27.30	65.01
СПИ (сульфолан–толуол)		—		135	41.3	—	—

Примечание. E_a – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель. *Приведен для сравнения.

В настоящей работе также были рассмотрены оптические свойства синтезированных ПИ (табл. 3) и проведена оценка их физико-механических и термоокислительных свойств (табл. 4). Толщина исследуемых пленок составила 23–26 мкм.

Как видно, полученные ПИ-пленки характеризуются достаточно хорошими физико-механическими, термоокислительными и оптическими свойствами. При этом наибольшим светопропусканием и наименьшим индексом желтизны в представленном ряду обладает ПИ-2 на основе алициклического диаминa 1,3-ВАМА. ПИ-1, полученный в смеси МП–толуол, отличается значительно бóльшим индексом желтизны, меньшим

светопропусканием, значением приведенной вязкости и физико-механическими характеристиками в сравнении с тем же ПИ, представленном в смеси растворителей сульфолан–толуол, что согласуется с предыдущими данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено использовать для одностадийного синтеза адамантансодержащих и ароматических ПИ смешанные растворители (МП–толуол и сульфолан–толуол). Установлено, что наиболее подходящей средой для синтеза адамантансодержащих ПИ является сульфолан–толуол. Данная смесь растворителей позволяет получать

Таблица 3. Оптические свойства синтезированных ПИ полиимидных пленочных образцов

Полимер	Растворитель	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	C_{400} **, %	$\lambda_{\text{cut-off}}$ ***, нм	Индекс желтизны
ПИ-1	сульфолан–толуол	1.4	83	300	1.20
	МП–толуол	0.7	70	330	6.60
ПИ-2	сульфолан–толуол	1.3	85	300	1.10
ПИ-3*	сульфолан–толуол	1.0	70	330	2.0
ПИ-4*	сульфолан–толуол	1.0	79	320	2.0
СПИ	сульфолан–толуол	1.5	80	310	1.71

Примечание. *Приведены для сравнения. **Светопропускание ПИ при длине волны 400 нм. ***Длина волны отсечки.

Таблица 4. Физико-механические и термоокислительные свойства синтезированных ПИ полиимидных пленочных образцов

Полимер	Растворитель	σ , МПа	ϵ , %	E , ГПа	σ_R **, МПа	$T_{5\%}$ ***, °C
ПИ-1	сульфолан–толуол	85	10	1.91	84	480
	МП–толуол	55	5	—	45	—
ПИ-2	сульфолан–толуол	80	5	1.53	79	500
ПИ-3*	сульфолан–толуол	95	10	2.17	90	554
ПИ-4*	сульфолан–толуол	90	10	1.61	90	520
СПИ	сульфолан–толуол	90	10	2.13	85	510

Примечание. *Приведены для сравнения. **Разрушающее напряжение при разрыве. ***Термоокислительная устойчивость ПИ на воздухе.

полимеры с высокими значениями приведенной вязкости (0.7–1.5 дл/г), хорошими оптическими свойствами (индекс желтизны 1.1–2.0). При этом термоокислительные и физико-механические свойства ПИ-пленок остаются на достаточно хорошем уровне. Показано, что высокая скорость реакции имидизации полиамидокислот в случае использования высокоосновных адамантансодержащих диаминов обусловлена как значением величины заряда на атоме азота, а следовательно, энергией диссоциации связи NH в образующейся ПАК, так и стерическими факторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Физико-химические методы исследования” Волгоградского государственного технического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ji D., Li T., Hu W., Fuchs H. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 15. P. 1806070.
- Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / Ed. by S.Y. Yang. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- Sanaeepur H., Amooghini A.E., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 91. P. 80.
- Ma P., Di C., Wang H., Li Z., Liu H., Li W., Yang C. // Comp. Commun. 2019. V. 16. P. 84.
- Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications / Ed. by S. Diahm. Intech Open Access Publ., 2021.
- Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 18. P. 1807738.
- Hicyilmaz A.S., Bedeloglu A.C. // SN Appl. Sci. 2021. V. 3. P. 1.
- Ree M. // Macromol. Res. 2006. V. 14. P. 1.
- Котов Б.В., Гордина Т.А., Воищев В.С., Колнинов О.В., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 711.
- Dine-Hart R.A., Wright W.W. // Die Makromolekulare Chemie. 1971. V. 143. P. 189.
- Ando S., Matsuura T., Sasaki S. // Polym. J. 1997. V. 29. № 1. P. 69.
- Wozniak A.I., Yegorov A.S., Ivanov V.S., Igumnov S.M., Tcarkova K.V. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 180. P. 45.

13. Liu B., Hu W., Matsumoto T., Jiang Z., Ando S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 14. P. 3018.
14. Ando S., Matsuura T., Sasaki S. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5858.
15. Shen J., Li X., Zhang Y., Wang W., Xu Z., Yeung K.W.K., Xu M., Yi C. // High Perform. Polym. 2013. V. 25. № 3. P. 268.
16. Tao L., Yang H., Liu J., Fan L., Yang S. // Polymer. 2009. V. 50. P. 6009.
17. Liu J., Nakamura Y., Suzuki Y., Shibasaki Y., Ando S., Ueda M. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 22. P. 7902.
18. Jia M., Li Y., He C., Huang X. // ACS Appl. Mater. Inter. 2016. V. 8. № 39. P. 26352.
19. Lian R., Lei X., Xiao Y., Xue S., Xiong G., Zhang Z., Yan D., Zhang Q. // Polym. Chem. 2021. V. 12. № 33. P. 4803.
20. Yang C.-P., Chen Y.-C., Hsiao S.-H., Guo W., Wang H.-M. // J. Polym. Res. 2010. V. 17. № 6. P. 779.
21. Zhou Y., Chen G., Wang W., Song L., Fang X. // High Perform. Polym. 2017. V. 29. № 2. P. 218.
22. Zhuang Y., Seong J.G., Lee Y.M. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 92. P. 35.
23. Mathews A.S., Kim I., Ha C.S. // Macromol. Res. 2007. V. 15. P. 114.
24. Watanabe Y., Sakai Y., Shibasaki Y., Ando S., Ueda M., Oishi Y., Mori K. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2277.
25. Tapaswi P.K., Choi M.-C., Jung Y.S., Cho H.J., Seo D.J., Ha C.-S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2014. V. 52. № 16. P. 2316.
26. Chen C.-K., Lin Y.-C., Hsu L.-C., Ho J.-C., Ueda M., Chen W.-C. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 8. P. 3278.
27. Dal Kim S., Lee S., Heo J., Kim S.Y., Chung I.S. // Polymer. 2013. V. 54. № 21. P. 5648.
28. Bu Q., Zhang S., Li H., Li Y., Gong C., Yang F. // Polym. Degrad. Stabil. 2011. V. 96. № 10. P. 1911.
29. Zuo H.-T., Gan F., Dong J., Zhang P., Zhao X., Zhang Q.-H. // Chin. J. Polym. Sci. 2021. V. 39. P. 455.
30. Xiao X., Qiu X., Kong D., Zhang W., Liu Y., Leng J. // Soft Matter. 2016. V. 12. № 11. P. 2894.
31. Wu Q., Ma X., Zheng F., Lu X., Lu Q. // Polym. Int. 2019. V. 68. № 6. P. 1186.
32. Lu Y., Hao J., Xiao G., Li L., Hu Z., Wang T. // High Perform. Polym. 2019. V. 31. № 9–10. P. 1101.
33. Li T., Huang H., Wang L., Chen Y. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 65. P. 40996.
34. Liu C., Pei X., Huang X., Wei C., Sun X. // Chin. J. Chem. 2015. V. 33. № 2. P. 277.
35. Hu X., Mu H., Wang Y., Wang Z., Yan J. // Polymer. 2018. V. 134. P. 8.
36. Li Q., Park S.S., Ha C.-S., Yuan S., Shi L. // High Perform. Polym. 2022. V. 34. № 8. P. 904.
37. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Завьялов Д.В., Медников С.В., Гуревич Л.М., Богданов А.И., Савельев Е.Н., Алыкова Е.А., Наход М.А., Пичугин А.М., Ковалева М.Н., Нилидин Д.А. // Изв. РАН. Сер. Химическая. 2023. Т. 72. № 6. С. 1366.
38. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.
39. Kuznetsov A. A., Tsegelskaya A.Yu., Buzin P.V. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 11. P. 1895.
40. Васнев В.А., Виноградова С.В., Маркова Г.Д., Войтекунас В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 412.
41. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Кузнециков О.А., Брунилин Р.В., Кулаго И.О., Павлючко А.И., Сабиров М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 4. № 1. С. 79.
42. Гайле А.А. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2014.
43. Ингольд К.К. Теоретические основы органической химии / Пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. М.: Мир, 1973.
44. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций / Пер. с англ. под ред. М.И. Кабачника. М.: Мир, 1968.
45. Vogel P., Houk K.N. Organic Chemistry: Theory, Reactivity and Mechanisms in Modern Synthesis. Weinheim: Wiley, 2019.
46. Беккер Г.О. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977.
47. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Небыков Д.Н., Пичугин А.М., Кравцова М.Н., Куликов А.Ю., Турко И.П., Фархутдинова Е.И. // Изв. ВолгГТУ. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Т. 276. № 5. С. 55.
48. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 328.
49. Sammers J.D., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc. Polym. Preprints. 1987. V. 28. № 2. P. 230.

СООЛИГОМЕР НА ОСНОВЕ 2-АЛЛИЛФЕНОЛА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И ЭТИЛЕНДИАМИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРИРОВАННОГО ПРОДУКТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНИЛ-ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ

©2024 г. Г. М. Мехтиева^{а, *}, М. Р. Байрамов^а, Дж. А. Нагиев^б

^аБакинский государственный университет
AZ-1148 Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23

^бАгентство инноваций и цифрового развития
AZ-1073 Азербайджан, г. Баку, п. Гобу

*e-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята в печать 21.05.2024 г.

Тройной конденсацией 2-аллилфенола, формальдегида и этилендиамин (0.5 : 4.0 : 1.0) синтезирован сополимер с выходом 93%. Определены его молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение ($M_w = 860$ и $M_n = 470$), а также выявлена достаточная термическая стабильность (значительная потеря массы сополимера наблюдалась при ~ 400 °C). Проведено самоструктурирование сополимера термически (до 280 °C) и структурирование его с акрилонитрилом в присутствии инициатора бензоил пероксида (1%) с последующим гидролизом полученного полимера в присутствии КОН. Структура их изучена методом ИК-спектроскопии. Исследованы сорбционные свойства сшитого гидролизованного полимера для извлечения уранил-ионов из модельных водных систем в статических условиях при различных значениях pH, концентрации и времени. Выявлено, что максимальная степень сорбции уранил-ионов продуктом гидролиза сшитого полимера при pH 7 составляет 90.8%, а сорбционная емкость – 203.5 мг/г. Рассмотрена зависимость статической сорбционной емкости сшитого полимера от равновесной и начальной концентрации уранил-ионов. Показано, что сорбционная емкость стабилизируется при ~ 300 мг/г. Сорбционные свойства сшитого полимера подтверждены методом ИК-спектроскопии, а также результатами ЭДС и сканирующей электронной микроскопии.

DOI: 10.31857/S2308113924030047, EDN: LVJSIF

ВВЕДЕНИЕ

Олигомерные и сополимерные соединения, полученные на основе фенолов, альдегидов, аминов и других соединений, содержащие такие различные функциональные группы, как фенольный гидроксил, связи C=C и C–C, а также атомы азота, фосфора и серы, служат объектом многочисленных исследований, что связано с широкими возможностями их использования [1–8].

В отличие от высокомолекулярных соединений, структурирование (отверждение) олигомеров можно проводить в “мягких” условиях с небольшим выделением тепла реакции. Процесс протекает с малой усадкой, а полученные сшитые материалы характеризуются монолитностью и термостабильностью, что является важными

показателями, от которых в значительной степени зависят их эксплуатационные свойства [9–15].

Следует отметить, что и при структурировании высокомолекулярных соединений для решения многих вопросов, связанных с отводом тепла реакции и получения материалов с заданными свойствами, используются технологии, включающие конструирование их структур на стадии синтеза. Так, например, синтез сверхсшитых тройных сополимеров стирола, винилбензилхлорида и дивинилбензола (сшивающего агента) был осуществлен в условиях, способствующих регулированию объема пор, что было подтверждено авторами работы [16] методом молекулярного моделирования.

Сополимеры фенолформальдегидного типа как прекурсоры остаются востребованными.

Особенно большой интерес представляют модифицированные соолигомеры фенолформальдегидного типа, что в немалой степени обусловлено их относительной доступностью и несложным осуществлением различных химических превращений термически, или в присутствии специальных сшивающих агентов (например, акрилонитрила, гексаметилендиамина и др.) [17–25]. Материалы трехмерной структуры можно применять в качестве конструкционных материалов, адгезивов, сорбентов, матриц для импрегнирования наночастиц металлов, их сульфидов, карбидов и т.д.

Для получения новолачных смол, используемых как сырье для пластических масс, была исследована реакция конденсации формальдегида со смесью фенола, фенолфталеина и *m*-крезола в присутствии кислотного катализатора [26]. Вместо *m*-крезола в указанном синтезе можно применять и содержащий фталиимидин бисфенол [27]. Полученные этими путями материалы были рекомендованы к использованию в качестве пластических масс. Модифицированные основаниями Манниха фенолформальдегидные смолы, обладающие биологической активностью, описаны в работе [28].

В последние годы в шитые материалы включают наночастицы металлов, их оксидов, сульфидов. Так, путем включения в композит на основе фенолформальдегидной смолы карбида кремния и пробкового порошка был разработан новый материал в качестве матрицы, предназначенный для аэрокосмической техники [29].

Фенолформальдегидные смолы, в частности сульфированные, также применяют как ионообменные материалы [30, 31]. В работе [32] изучена селективность ионитов на основе фенолформальдегидных смол по отношению к ионам цезия и рубидия. Селективность фенолформальдегидных смол авторы объясняют преобладанием стадии дегидратации при переходе из водного раствора в фенольную фазу. Более высокая селективность ионитов фенольного типа к ионам рубидия и цезия в сравнении с сульфокислотными катионитами полистирольного типа объясняется значительно меньшим содержанием

влаги в полимере и более сильной дегидратацией ионов в них.

Таким образом, интерес к соолигомерам фенолформальдегидного типа в качестве доступного сырья очень высок, и здесь открываются новые возможности целенаправленного моделирования структуры этих соолигомеров для того, чтобы осуществлять на их основе многочисленные превращения.

Цель настоящей работы – осуществить тройную конденсацию 2-аллилфенола, формальдегида и этилендиамина, разработать на основе полученного ненасыщенного продукта сорбционный материал для извлечения уранил-ионов из модельных водных систем. Несмотря на то что для извлечения опасных тяжелых металлов и радиоактивных веществ из объектов окружающей среды уже предложены многочисленные адсорбционные, осадительные и иные способы, данная проблема остается весьма актуальной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным сырьем для синтеза служили 2-аллилфенол компании “Sigma-Aldrich” (98%, $T_{\text{кип}} = 220\text{--}221^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1.028\text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1.578$), формальдегид (37%-ный водный раствор формалина; “KarmaLab”), а также предоставленные Закрытым акционерным обществом “Вектон” этилендиамин (99%, $T_{\text{кип}} = 116^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.899\text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1.4565$), акрилонитрил и КОН. Растворителями выступали бензол (“Вектон”) и ацетон (квалификация ч.д.а.; Закрытое акционерное общество “База № 1 Химреактивов”).

ИК-спектры полученных соединений регистрировали на ИК-фурье-спектрофотометре фирмы “Varian” в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. ТГА и ДТА соолигомера изучали с помощью прибора “STA 449F3” с программным обеспечением “NETZSCH Proteus” (Германия).

Тройную конденсацию 2-аллилфенола, формальдегида и этилендиамина осуществляли при мольном соотношении 0.5 : 4.0 : 1.0 соответственно следующим образом:

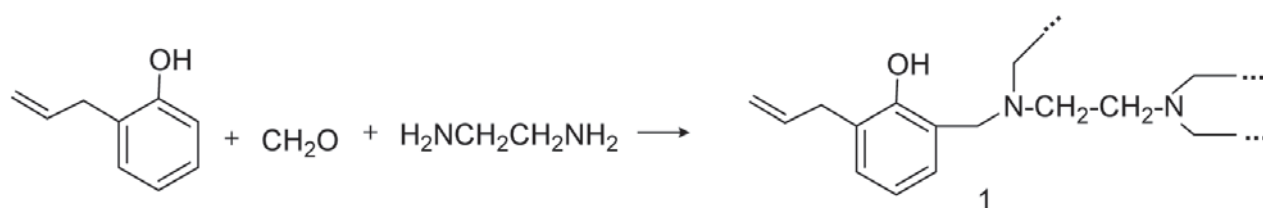


Схема 1.

В трехгорлую реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, при перемешивании загружали 20 г (0.15 моля) 2-аллилфенола и 24 мл формалина (37%-ный водный раствор формальдегида, 0.3 моль CH_2O) и проводили реакцию при температуре 45–50 °С в течение 30–40 мин. Далее в массу вводили 18 г (0.3 моля) этилендиамина и оставшееся количество формалина 48.4 мл (0.9 моля). Температуру при перемешивании поднимали до 90 °С и проводили реакцию в течение 2 ч. По окончании реакции содержимое колбы растворяли в бензоле и сушили над Na_2SO_4 , после чего осаждали в гептане. Выход продукта составил 93%.

Молекулярную массу и параметры молекулярно-массового распределения соолигомера определяли методом эксклюзионной жидкостной хроматографии на хроматографе фирмы “Kovo” (Чехия) с рефрактометрическим детектором. Применяли две колонки размером 3.3×150 мм, заполненные неподвижной фазой “Separon-SGX” с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Элюент-ДМФА, скорость потока 0.3 мл/мин, $T = 20\text{--}25$ °С. Калибровку проводили с использованием ПЭГ-стандартов. Интерпретацию ММР-хроматограмм выполняли по методике [33].

Радикальную полимеризацию соолигомера **1** (**1a**) с акрилонитрилом осуществляли следующим образом:

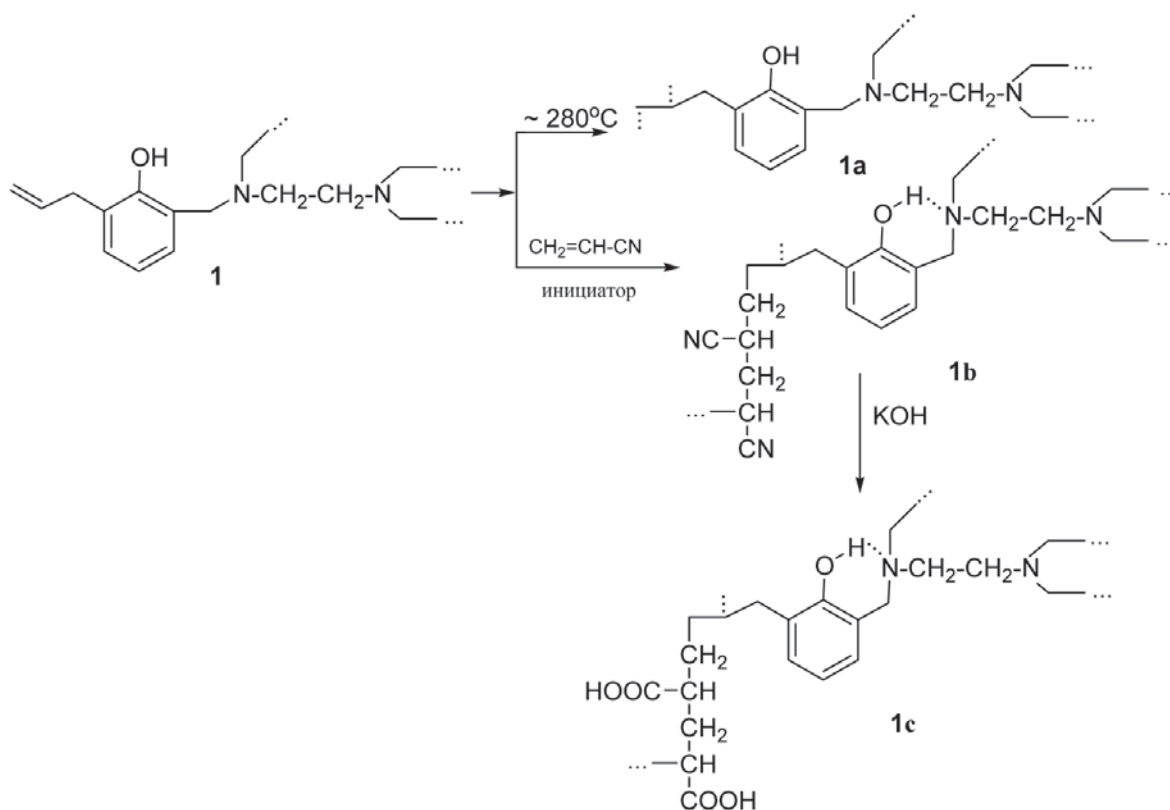


Схема 2.

В предварительно подготовленную стеклянную ампулу емкостью 20–30 мл загружали 10 г соолигомера на основе 2-аллилфенола, формальдегида и этилендиамина, 5.2 г акрилонитрила и 2% инициатора (на сумму взятого количества соолигомера и акрилонитрила) — бензоилпероксида (БПО). Ампулу охлаждали жидким азотом, вакуумировали, запаивали в токе азота и переносили в ультратермостат с температурой 80 °С, где

выдерживали в течение 10 ч. По завершении процесса содержимое ампулы обрабатывали кипящим ацетоном в аппарате Сокслета (для отделения не вступивших в реакцию соолигомеров). Сшитый полимер сушили в вакууме при 60–70 °С и остаточном давлении 3–5 мм рт.ст. Выход продуктов **1b** составил 94%. Они представляют собой нерастворимые и неплавкие вещества желтого цвета.

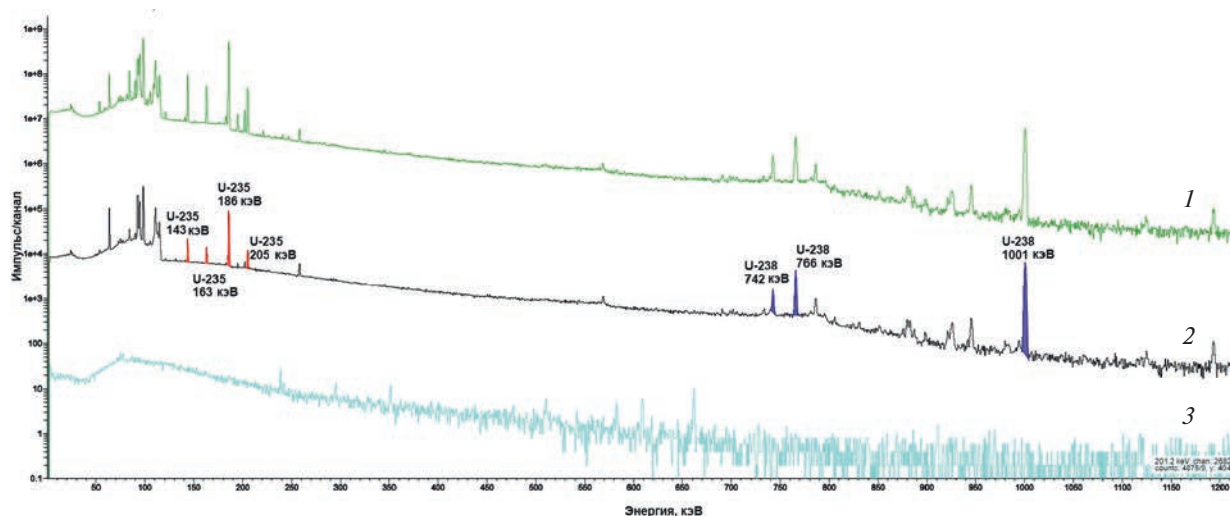


Рис. 1. HPGe-спектрометрическое (гамма-спектр) определение изотопов урана: 1 – гамма-спектр уранового стандарта, 2 – гамма-спектр исследуемого раствора уранил-нитрата, 3 – фоновый гамма-спектр. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Гидролиз структурированного акрилонитрилом соолигомера (1б) вели в присутствии 10%-ого водного раствора гидроксида натрия кипячением в течение 10 ч. Полученный продукт сушили под вакуумом (3–4 мм рт.ст.). Выход **1в** составил 84%.

Чтобы изучить сорбционные свойства сшитого полимера **1в** использовали модельную систему, полученную растворением 134.5 мг/л уранил-нитрата (99.95%, квалификация ч.д.а.; Sigma-Aldrich, 2018) в дистиллированной воде.

Для проведения эксперимента в тefлоновый стакан емкостью 100 мл загружали 30 мг сшитого полимера и исследуемого водного раствора, содержащего уранил-нитрат. В систему вводили 10 мл буферного раствора, содержащего CH_3COOH (99.9%, квалификация х.ч. ледяная; Общество с ограниченной ответственностью “Вита-Реактив”) и NH_4OH (25%, квалификация ч.д.а.; “Русхим”), количество брали в зависимости от pH среды. После этого объем смеси доводили до 50 мл разбавлением дистиллированной водой (Аквадистиллятор “ЭКРОС-2205 (ПЭ-2205) (А)”). Систему выдерживали в статическом режиме при комнатной температуре в течение 24 ч. По завершении выдержки раствор отфильтровывали и в маточном растворе с помощью γ -спектрометра “НР Ge” (с германиевым детектором; “Canberra”) устанавливали активность изотопов ^{235}U и ^{238}U ($^{234\text{m}}\text{Pa}$ и ^{234}Th), 1500 Бк/л (рис. 1, 2).

Гамма-спектры образца определяли планарным гамма-детектором, а изотопный состав солей (процентное содержание изотопов U-235, U-234 и U-238) – с помощью программного обеспечения “MGAU” (рис. 3). Количество радиоизотопа U-235 в соли составляет $0.72 \pm 0.05\%$.

Об эффективности извлечения уранил-ионов сополимерами судили по снижению концентрации указанных изотопов в растворе до и после сорбции, а уже на их основе вычисляли степень извлечения уранил-ионов (R) и сорбционную емкость сорбента (q) [18]:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C}{m_{\text{sorb}}} \times V_{\text{sorb}}. \quad (2)$$

Здесь R – степень сорбции (%), q – сорбционная емкость сорбента (мг/г), C_0 и C – начальная и равновесная концентрация уранил-ионов (мг/л), V_{sorb} – объем сорбционной среды (мл), m_{sorb} – масса сорбента (мг).

Используя аммиачный раствор и уксусную кислоту (в определенных соотношениях), регулировали pH среды, от которой в значительной степени зависят поведение уранил-ионов и эффективность сорбента.

Снимки образцов полимера после сорбции уранил-ионов выполняли на сканирующем электронном микроскопе марки “JEOL JSM- 6610LV”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры синтезированного тройного соолигомера методом ИК-спектроскопии показало, что при соотношении 2-аллилфенол : формальдегид : этилендиамин = 0.5 : 4.0 :

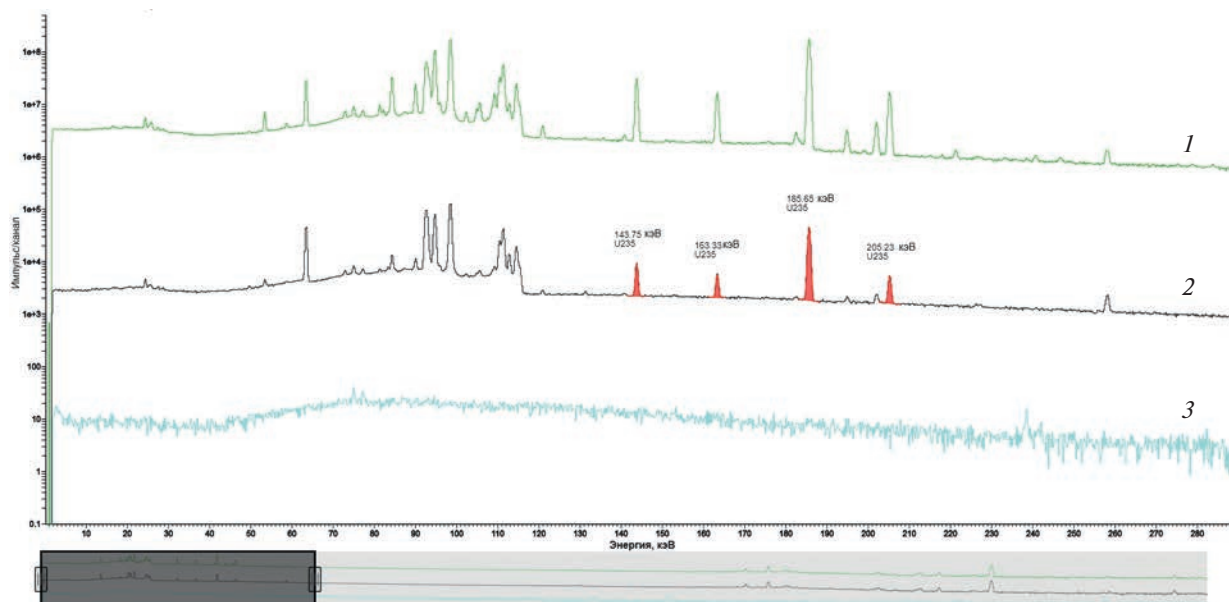


Рис. 2. HPGe-спектрометрическое определение урана U-235 (гамма-спектр в области низких значений энергии): 1 – гамма-спектр уранового стандарта, 2 – гамма-спектр исследуемого раствора уранил-нитрата, 3 – фоновый гамма-спектр.

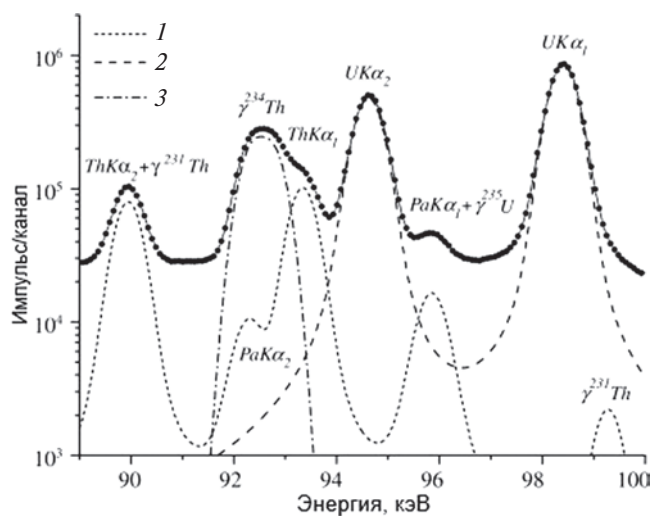


Рис. 3. Определение процентного содержания изотопов U-235 (1), U-234 (2) и U-238 (3) в растворе нитрата уранила (программа "MGAU").

1.0 моль в основном образуется сополимер 1 (схема 1).

ИК-спектр сополимера 1, см^{-1} : 2965, 1462 (CH_2); 2848, 928 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1637 (C=C-аллил); 1592 (C=C-аром); 1218 (C–O); 1138 (C–N); 749 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3075 (O–H) (рис. 4).

Результаты анализа ИК-спектров продемонстрировали, что несмотря на присутствие формальдегида, взятого в достаточном количестве (4.0 моля), сополимер 1 образуется линейной

структуры, т.е. электрофильное замещение в этом случае осуществляется в основном в *орто*-положении 2-аллилфенола, исходя из наличия полос поглощения деформационных колебаний C–H тризамещенного ароматического кольца в ИК-спектре (749 см^{-1}).

Хроматографическим методом была определена молекулярная масса сополимера 1: $M_w = 860$, $M_n = 470$, $D = 1.82$, ММ в максимуме пиков $M_p^* = 995$ (рис. 5). Видно, что продукт конденсации 2-аллилфенола с формальдегидом и этилендиаминном (сополимер 1) характеризуется широким распределением и состоит из ди-, три- и тетрамера, а в точках максимума пиков прослеживаются фракции с более высокой молекулярной массой 995.

На рис. 6 видно, что в интервале температуры $\sim 255\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит первичное незначительное ($\sim 19\%$) изменение массы сополимера. Возможно, это связано с частичным отверждением сополимера 1 в результате последующей реакции поликонденсации сополимера с выделением воды, а также разрывом кратной аллильной связи (известно, что разрыв кратной связи аллильной группы термически происходит при более 190°C) при указанном интервале температуры. При дальнейшем изменении температуры в интервале $\sim 400\text{--}610^\circ\text{C}$ наблюдается потеря массы сополимера на 48%. Из результатов ТГА и ДТА можно судить о достаточной термической устойчивости сополимера 1 до 400°C .

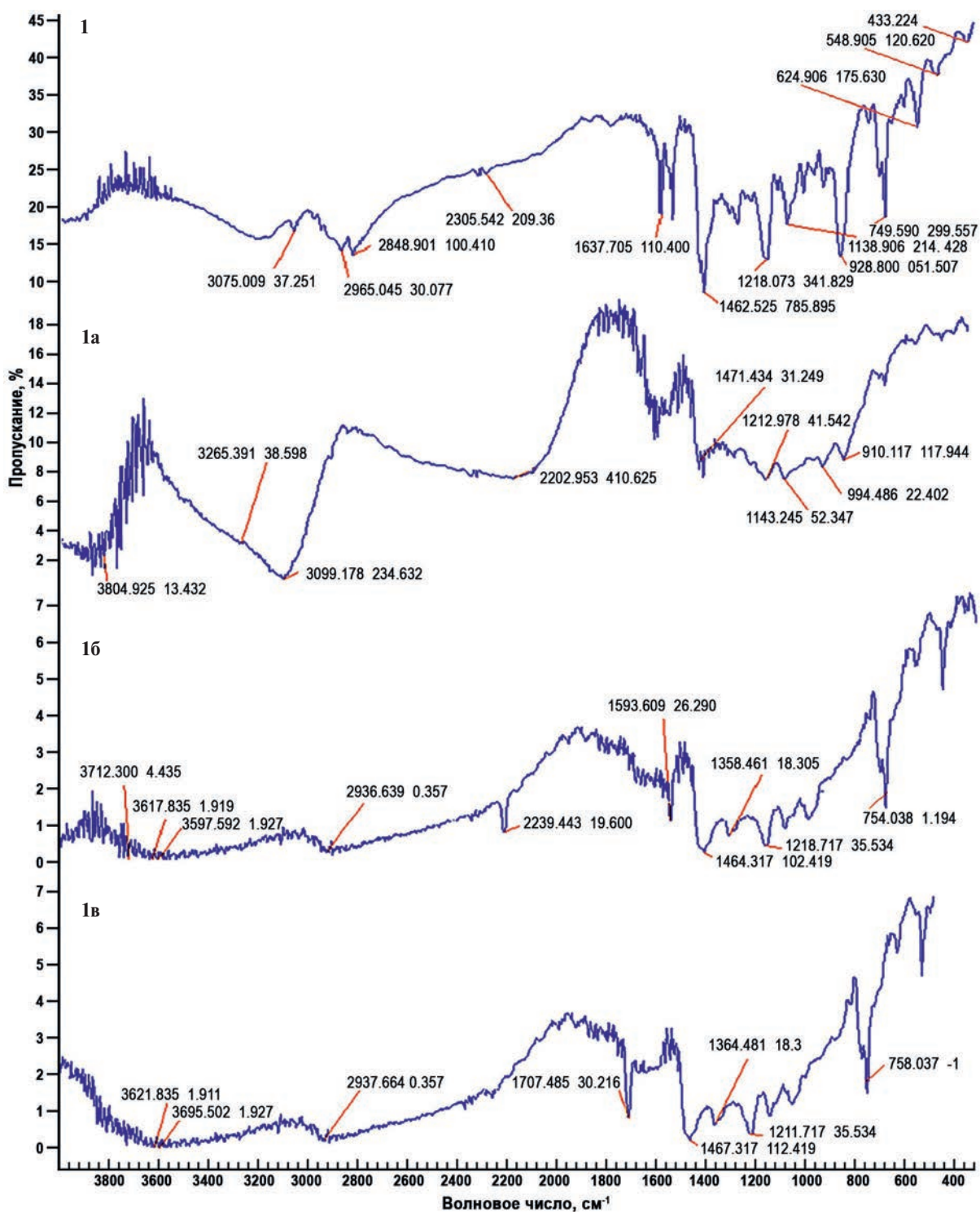


Рис. 4. ИК-спектры соолигомера 1, самоструктурированного соолигомера 1а, полимера 1б на основе соолигомера 1 и акрилонитрила и продукта его гидролиза 1в.

Реакция самоструктурирования была проведена при температуре 280 °С. Как видно из схемы 2, в полученном продукте 1а отсутствует кратная связь, что подтверждается данными ИК-спектров на рис. 4. Так, в ИК-спектре

продукта самоструктурирования 1а в сравнении с соолигомером 1 наблюдается изменение интенсивностей полос поглощения. Например, полоса поглощения кратной аллильной связи 1а в сравнении с полосой поглощения аллильной группы

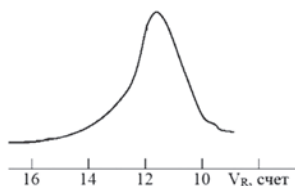


Рис. 5. Хроматографическая кривая сополимера 1.

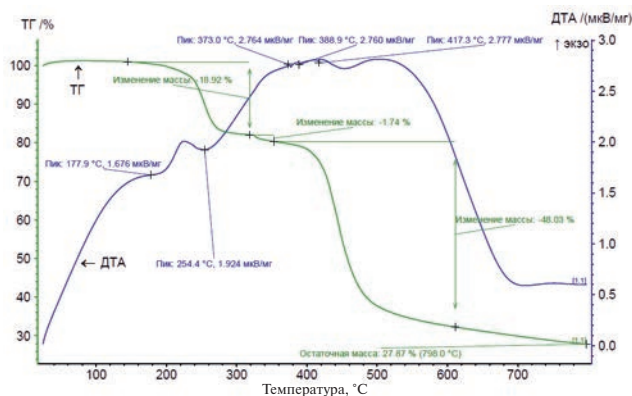


Рис. 6. Результаты ТГА и ДТА сополимера 1.

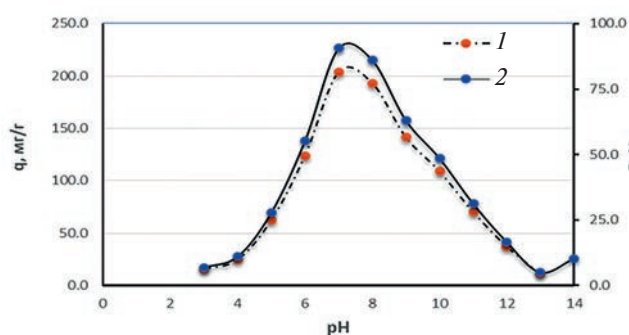


Рис. 7. Зависимость степени сорбции уранил-ионов (1) и сорбционной емкости (2) сорбента 1в от pH раствора.

исходного сополимера 1 явно изменена, т.е. она почти отсутствует. Отсутствие полос поглощения кратной связи в ИК-спектре указывает на протекание термической реакции с раскрытием кратной связи в сополимере 1.

ИК-спектр 1б, см^{-1} : 2936, 1464 (CH_2); 1593 ($\text{C}=\text{C}$ -аром); 754 (тризамещенное ароматическое кольцо); 1140 ($\text{C}-\text{N}$); 2239 ($\text{C}-\text{N}$); 1218 ($\text{C}-\text{O}$); 3597, 3617 (OH , NH) (рис. 4). Также при структурировании сополимера 1 акрилонитрилом (схема 2) явно прослеживается полоса нитрильной группы (2239 см^{-1}) (1б). Кроме того, и в этом случае полоса поглощения кратной связи аллильного фрагмента (1637 см^{-1}) отсутствует, что подтверждает осуществление реакции структурирования с раскрытием кратной связи.

ИК-спектр 1в, см^{-1} : 2937, 1467, 1364 (CH_2); 758 (тризамещенное ароматическое кольцо); 1593 ($\text{C}=\text{C}$ -аром); 1122 ($\text{C}-\text{N}$); 1707 (COOH); 1211 ($\text{C}-\text{O}$); 3621, 3695 (OH) (рис. 4). Важно отметить, что в ИК-спектрах на рис. 4 присутствуют широкие полосы OH -группы. Это указывает на образование внутримолекулярной водородной связи между водородом OH -группы и азотом амина с образованием квазиароматического цикла [6, 34].

На рис. 7 приводятся результаты исследований по изучению влияния pH среды на степень извлечения уранил-ионов и на сорбционную емкость сорбента 1в в статистических условиях (температура 25°C , исходная концентрация уранил-ионов в воде 134.5 мг/л , время выдержки 24 ч). Видно, что высокая степень извлечения уранил-ионов (R) из водной среды (90.8%) достигается при pH 7. При этом сорбционная емкость $q \sim 204 \text{ мг/г}$.

Следует отметить, что при исследовании сорбционных свойств сополимера 1б степень извлечения уранил-ионов при pH 7 составляет 66.4%, $q \sim 156.8 \text{ мг/г}$. Сравнительно низкие сорбционные свойства можно объяснить отсутствием в сополимере 1б карбоксильной группы, что подтверждает важность процесса гидролиза нитрильной группы. Сорбционные свойства сшитого полимера выявляются также за счет внутримолекулярной водородной связи $\text{N}\dots\text{H}$, благодаря чему происходит притягивание или связывание солей металлов [34]. Кроме того, для многих синтетических сорбентов для улавливания уранил-ионов требуются высокая концентрация (100 мг/л и более). При этом во многих случаях степень извлечения не превышает 90% [35]. Однако полученные в настоящей работе сополимеры проявляют активность при гораздо меньших количествах (30 мг).

В работе [36] также описан метод извлечения уранил-ионов интерполимерными системами на основе полиметакриловой кислоты и поливинилхлорида. Показано, что максимальная степень извлечения уранил-ионов в течение 56 ч составляет 82.8%. В то время как в течение 24 ч степень сорбции их составляет $\sim 76\%$, что показывает превосходство полученного сорбента 1в над многими синтезированными сорбентами. В табл. 1 приводятся результаты исследований по изучению зависимости степени сорбции UO_2^{2+} -ионов и сорбционной емкости сорбента 1в в статистических условиях при pH 7 от времени сорбции (температура 25°C , исходная концентрация уранил-ионов в воде 134.5 мг/л).

Для анализа кинетических кривых сорбции урана сшитым сополимером 1в были применены кинетические модели первого, псевдо-второго и второго порядка (рис. 8) [37, 38].

Таблица 1. Зависимость степени извлечения уранил-ионов и сорбционной емкости сополимера 1в от продолжительности процесса сорбции ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 7$, начальная концентрация уранил-ионов 134.5 мг/л)

Продолжительность сорбции, мин	Концентрация уранил-ионов после сорбции, мг/л	Степень извлечения уранил-ионов, %	Сорбционная емкость, мг/г	$q_e - q$	$1/q_e - q$	t/q
3	132.5	1.8	3.3	192.7	0.0052	0.91
5	129.4	3.8	8.5	187.5	0.0053	0.59
10	128.6	4.4	9.8	186.2	0.0054	1.02
15	124.9	7.1	16.0	180.0	0.0056	0.94
25	124.2	7.7	17.2	178.8	0.0056	1.45
40	121.4	9.7	21.8	174.2	0.0057	1.83
60	118.9	11.6	26.0	170.0	0.0059	2.31
90	90.2	32.9	73.8	122.2	0.0082	1.22
180	68.8	48.8	109.5	86.5	0.0116	1.64
270	46.0	65.8	147.5	48.5	0.0206	1.83
360	20.4	84.8	190.0	—	—	—
480	18.0	86.6	194.2	—	—	—
1440	12.4	90.8	203.5	—	—	—

Ниже приведены кинетические уравнения констант скорости реакции второго (3) и псевдо-второго (4) порядка:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k \times t, \quad (3)$$

$$\frac{t}{q} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} \times t. \quad (4)$$

Здесь k и k_2 — константы скорости реакции второго и псевдо-второго порядка соответственно (г/мг мин); q_e — количество сорбируемого вещества в состоянии равновесия (мг/г).

Так, на рис. 8 видно, что модель константы скорости псевдо-второго порядка более соответствует сорбции урана.

Зависимость сорбционной емкости сшитого сополимера 1в от начальной и равновесной концентрации уранил-ионов показана на рис. 9. Видно, что в растворе уранил-иона с начальной концентрацией сорбента 1в, равной 1 г/л, сорбционная емкость сорбента составляет более 200 мг/г. В этом случае равновесная концентрация уранил-ионов в растворе изменяется 15 ± 5 мг/л. Однако при значении равновесной концентрации уранил-ионов более 20 мг/л, сорбционная емкость 1в стабилизируется при значении ~ 300 мг/г и проявляет максимальную сорбционную емкость за счет насыщения сорбента 1в уранил-ионами.

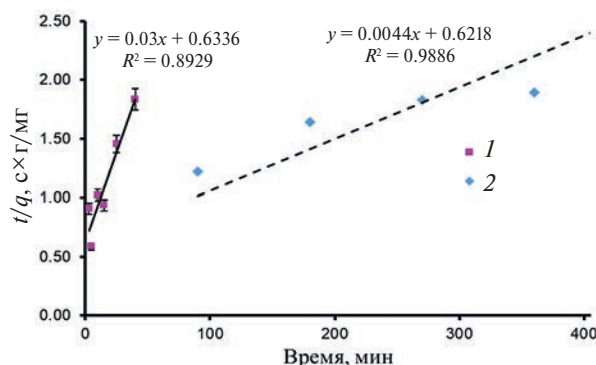


Рис. 8. График кинетики сорбции урана сополимером 1в: 1 — диффузия, 2 — хемосорбция.

После процесса сорбции уранил-ионов сополимером 1в в ИК-спектре можно видеть смещение и изменение полос поглощения в области 1707 см^{-1} (СООН), а также в области полос поглощения ОН-группы (рис. 10). Очевидно, что процесс сорбции уранил-ионов сшитым полимером протекает в основном за счет группы СООН, а также комплексообразования свободной электронной пары на атомах азота и благодаря ОН-группе фенола [34].

Сорбционные свойства сорбента 1в подтверждены также результатами ЭДС (рис. 11) и сканирующей электронной микроскопии (рис. 12). Так, в спектре и изображениях рис. 12 четко выявляются элементный состав полимера 1в, а также сорбированные уранил-ионы. Массовое содержание атома С в полимере 1в составляет $\sim 62\%$, кислорода $\sim 23\%$, а сорбированного в 1в урана в среднем $\sim 9\%$. Полученные данные еще раз подтверждают

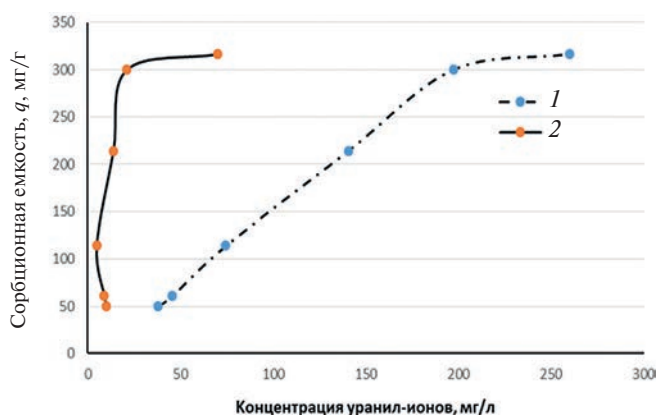


Рис. 9. Зависимость статической сорбционной емкости (q) сшитого полимера 1в от равновесной (1) и начальной (2) концентрации уранил-иона.

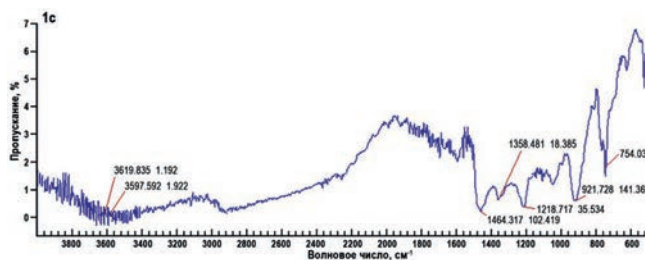


Рис. 10. ИК-спектр сополимера 1в после сорбции.

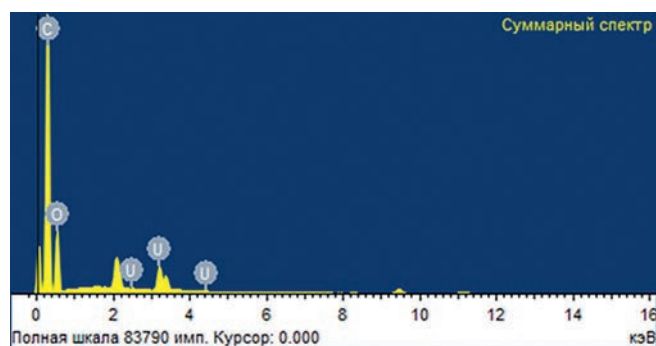


Рис. 11. ЭДС-спектр сорбента 1в.

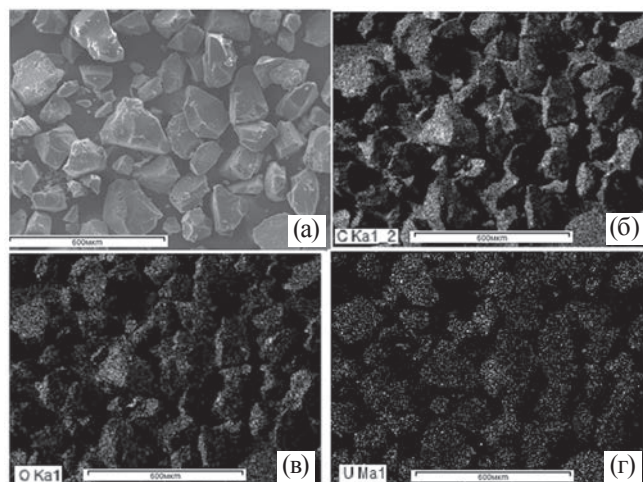


Рис. 12. СЭМ-изображения образца сополимера 1в после сорбции: а — образец полимера 1в под микроскопом, б — наличие углерода в образце 1в, в — наличие кислорода в образце 1в, г — наличие урана в образце 1в.

осуществление процесса сорбции урана полимером 1в. Кроме того, показано равномерное распределение гранулы сорбента 1в после сорбции

уранил-ионов, где явно видны сигналы урана (рис. 12г). На основании рентгено-флуоресцентной карты атома урана ($L\alpha$, 13.8 кэВ) сделан вывод о протекании процесса сорбции как на поверхности, так и в объеме (в гранулах) сорбента 1в, что объясняет сравнительно высокое количество атома урана в составе сорбента.

Следует отметить, что многие известные сорбенты в основном эффективно извлекают уранил-ионы из концентрированных растворов. Рассмотренные в качестве сорбента сшитые полимеры работоспособны даже в разбавленных растворах, что очень важно с точки зрения их концентрирования и практического использования.

Для изучения возможности регенерации сорбента 1в исследована десорбция связанных уранил-ионов (100 мг/г) растворами азотной и соляной кислоты [18]. Выявлено, что по мере увеличения концентрации обеих кислот десорбция урана из сорбента увеличивается. Максимальная десорбция происходит при концентрации минеральных кислот, равной 0.5 моль/л, и составляет 90.3% в случае десорбции азотной кислотой, 91.2% — в случае десорбции соляной кислотой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тройные соолигомеры на основе 2-аллилфенола, формальдегида и этилендиамина с молекулярной массой до 995 обладают достаточной термической устойчивостью (до $\sim 400^\circ\text{C}$). Продукты гидролиза структурированных акрилонитрилом сополимеров на основе тройных соолигомеров 2-аллилфенола, формальдегида и этилендиамина проявляют сорбционную способность по отношению к уранил-ионам.

Было установлено, что продукт гидролиза структурированного сополимера обладает наиболее высокой сорбционной активностью при

pH 7 и времени 24 ч (степень сорбции ~ 90.8%, $q \sim 203.5$ мг/г). Сорбционные свойства сополимера также подтверждены данными ИК-спектроскопии, ЭДС и СЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui Y., Hou X., Wang W., Chang J. // Materials (Basel). 2017. V. 10. № 6. P. 668.
2. Kornilov K.N. // Phosph. Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2017. V. 192. № 8. P. 896.
3. Kolyakina E.V., Grishin D.F. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 7. P. 683.
4. Bayramov M.R., Magerramov A.M., Mehdiyeva G.M., Guliyeva Sh.J., Agayeva M.A. // PPOR. 2021. № 4. P. 476.
5. Maharramov A.M., Bayramov M.R., Agayeva M.A., Mehdiyeva G.M., Mamedov I.G. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 12. P. 1258.
6. Magerramov A.M., Bairamov M.R., Mehdiyeva G.M., Agaeva M.A. // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 7–8. P. 399.
7. Байрамов М.Р., Зейналов Н.Ю., Мехтиева Г.М., Агаева М.А., Кулиева Ш.Дж., Джавадов М.А., Гасанова Г.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 11. С. 38.
8. Маггеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. М.: Техносфера, 2018.
9. Kalinina F.A., Mogonov D.M., Radnaeva L.R., Vasnev V.A. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 3. P. 401.
10. Deberdeev T.R., Akhmetshina A.I., Karimova L.K., Ignat'eva E.K., Deberdeev R.Ya., Berlin A.A. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 145.
11. Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Duisebaeva T.B., Mikhailik Yu.V., Zolotov Yu.A. // J. Anal. Chem. 2006. V. 61. P. 14.
12. Маслоу В.З., Маслоу О.В., Тараненко Н.Н., Лошкова Е.Б. // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2013. Т. 65. № 5/6. С. 32.
13. Mehta Rujul, Dadmun M.D. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 2. P. 8799.
14. Yin Ch.-Y., Chen W.-Ch. // Polymer. 2006. V. 47. № 10. P. 3436.
15. Buchachenko A.L. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. № 5. P. 375.
16. Kurgan G., Liyana-Arachchi Th.P., Colina C.M. // Polymer. 2016. V. 99. P. 173.
17. Foyer G., Chanfi B.-H., Boutevin B., Caillol S., David G. // Eur. Polym. J. 2016. № 74. P. 296.
18. Mehdiyeva G.M., Bairamov M.R., Nagiev Dzh.A., Agaeva M.A., Kulieva Sh.Dzh. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 4. P. 769.
19. Bairamov M.R., Guliyeva Sh.J., Mehdiyeva G.M., Agayeva M.A. // Azerbaijan Chem. J. 2023. № 1. P. 155.
20. Bayramov M.R., Maharramov A.M., Mehdiyeva G.M., Guliyeva Sh.J., Aghayeva M.A. // Chem. Probl. 2023. V. 21. № 1. P. 85.
21. Байрамов М.Р., Мехтиева Г.М., Нагиев Дж.А., Гулиева Ш.Дж., Агаева М.А., Маггеррамов А.М. // Журн. прикладной химии. 2023. Т. 96. № 4. С. 382.
22. Maharramov A.M., Bayramov M.R., Guliyeva Sh.J., Mehdiyeva G.M., Sadikhov N.M., Agayeva M.A., Babayeva B.A. // Azerbaijan J. Chem. News. 2023. V. 5. № 2. P. 59.
23. Bayramov M.R., Magerramov A.M., Mehdiyeva G.M., Guliyeva Sh.J., Agayeva M.A. // PPOR. 2022. V. 23. № 2. P. 198.
24. Shi Y., Wang L.-F., Han Y., Liao C.-Y. // China Foundry. 2016. V. 13. № 3. P. 205.
25. Амирасланова М.Н., Абдуллаева Н.Р., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Ахмедбекова С.Ф., Азизбейли Э.И., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. // Пласт. массы. 2019. № 5–6. P. 16.
26. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н. // Пласт. массы. 2015. № 9–10. С. 36.
27. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Потапова А.Р. // Пласт. массы. 2016. № 3–4. С. 28.
28. Yang Sh., Wu J.-Q., Zhang Y., Yuan T.-O., Sun R.-C. // J. Biobased Mater. Bioenergy. 2015. V. 9. № 2. P. 266.
29. Pelin G., Pelin C.E., Stefan A., Dincay Y., Andronescu E., Oprea O., Ficai D., Truşcă R. // Bull. Mater. Sci. 2018. V. 41. № 1. P. 281.
30. Ragavan D., Girija A., Kathereen B., Seenivasan R.K. // Int. J. Innovative Res. Development. 2014. V. 3. № 4. P. 17.
31. Elodie Melro I., Filipe E.A., Artur J.M., Valente I., Hugo Duarte, Anabela Romano, Bruno Medronho // Molecules. 2022. № 27. P. 2825.
32. Kargov S.I., Shelkovnikova L.A., Ivanov V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 5. P. 860.
33. Bektashi N.R., Mustafayev A.M., Huseynov I.A. // Russ. J. Applied Chem. 2011. V. 84. № 7. P. 1211.
34. Akay S., Kayan B., Kalderis D., Arslan M., Yagci Y., Kiskan B. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. P. 38.
35. Badawy S.M. // Rad. Phys. Chem. 2003. V. 66. № 1. P. 67.
36. Джумадилов Т.К., Утешева А.А., Кондауров Р.Г., Гражулявичюс Ю.В. // Хим. журн. Казахстана. 2021. Т. 1. № 73. С. 176.
37. Ho Y.S., McKay G. // Water Res. 1999. T. 33. P. 578.
38. Ho Y.S., Wase D.A.J., Forster C.F. // Environmental Technol. 1996. V. 17. P. 71.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕКСТИЛЬ С ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2024 г. И. Ю. Сапурина^{а,*}, М. А. Шишов^а, А. Е. Щербаков^б, Ю. М. Спивак^б,
А. А. Селютин^с

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

^бСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина)
197022 Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5, Литера Ф

^сСанкт-Петербургский государственный университет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

*e-mail: sapurina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 11.06.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

Электропроводящий композиционный текстиль и текстиль, сочетающий электропроводящие и магнитные свойства, получен на основе биосовместимых нетоксичных материалов: коммерческого нетканого текстиля, электропроводящего полипиррола и магнетита (Fe_3O_4). Композиционный текстиль сформирован из двуслойных волокон, где волокна исходного текстиля покрыты оболочкой полипиррола, а текстиль, сочетающий электропроводящие и магнитные свойства, имеет трехслойную структуру, где поверхность оболочки полипиррола высажены частицы магнетита. Композиционный текстиль сохраняет структуру исходной ткани со свободным межволоконным пространством: удельная площадь поверхности материалов и их механические свойства близки по значениям. Исследован состав материалов их электропроводящие, магнитные и окислительно-восстановительные свойства. Изучено взаимодействие композиционного текстиля и текстиля, сочетающего электропроводящие и магнитные свойства с электромагнитным излучением в диапазоне частот 4–8 ГГц в сравнении с коммерческим радиопоглощающим материалом на основе карбонильного железа.

DOI: 10.31857/S2308113924030053, EDN: LVJHRI

ВВЕДЕНИЕ

Электронный текстиль или так называемый “умный текстиль” — это пористый, растяжимый, гибкий и легкий материал, который помимо основных покровных функций, например, защиты человека от холода, дождя, ветра и солнца, обладает дополнительными функциями, например, в сферах коммуникации, энергоснабжения, мониторинга жизнедеятельности или специальных мер защиты [1, 2]. Данные материалы могут реагировать на внешние воздействия, такие как электрическое или магнитное поле, химические или биохимические агенты, температура, механические силы и т.д., при этом материал может не только передавать эти сведения, т.е. участвовать в телекоммуникации, но и адаптироваться в соответствии с условиями внешней среды [3, 4]. Технологии, связанные с получением электронного текстиля, переживают колоссальный прогресс, а критически важным звеном здесь

являются материалы, используемые для его создания. Как правило, это широкий спектр материалов (природные соединения, металлы, полупроводники, синтетическая органика и т.д.), которые должны обладать разнообразными свойствами: электропроводящими, изолирующими, оптическими, магнитными, окислительно-восстановительными и т.д. В конечном продукте весь перечень функциональных свойств должен сочетаться с хорошими механическими характеристиками изделия [5, 6].

В большинстве случаев в качестве основы электронного текстиля используют натуральные и/или синтетические волокна. В такую основу либо встраивают гибкое электронное устройство [7], либо модифицируют полотно или волокна ткани multifункциональными добавками [8]. Последним достижением стало создание многоуровневых волокон, сформированных из различных материалов, которые уже сами по себе представляют

миниатюрное устройство или защитную среду [1]. В качестве примера можно привести энергосберегающий элемент в виде многослойного волокна, где коаксиальные слои представляют собой анод, сепаратор с твердым электролитом и катод электрохимического элемента [9].

Одна из важнейших характеристик электронного текстиля — электропроводность. Для придания ткани электропроводности используют металлы и углерод: металлические и/или углеродные нити формируют полотно либо вводятся в состав текстиля. Такие изделия имеют высокий уровень электропроводности, но некомфортны, а в случае металлов тяжелы и нестойки к коррозии [10]. Другой вариант — импрегнирование традиционного текстиля металлическими или углеродными частицами [11, 12, 13]. Большим недостатком таких изделий является низкая износостойкость в результате истирания и осыпания напыленных частиц, а также коррозия частиц металла [7]. Помимо этого очень проблематично использовать такой текстиль в контакте с кожей человека: наблюдается тактильный дискомфорт и очень часты аллергические реакции.

Сравнительно новым направлением придания электропроводности традиционному текстилю является использование полисопряженных полимеров: полианилина, полипиррола и политиофена [1, 13]. Полимеры имеют достаточный уровень электропроводности 10^0 – 10^1 См/см, устойчивы к коррозии, стабильны, не растворяются, не разлагаются с выделением ядовитых низкомолекулярных продуктов, не поддерживают горение [14] и хорошо совмещаются с тканым остовом [15]. В отличие от металлов и углерода электропроводящие полимеры имеют состав, сходный с живыми тканями и не вызывают тактильный дискомфорт. Многочисленные исследования показали биосовместимость полисопряженных полимеров на клеточном уровне. Это значительно расширяет область использования данных полимеров в составе “умного текстиля”. В медицине полимеры применяют не только *in vitro*, но и *in vivo* [16, 17, 18]. Это электростимуляция роста клеток, ускоренное заживление ран, регенерация нервных волокон, целевая доставка лекарств и молекулярная тест-диагностика [19, 20]. В настоящее время полисопряженные полимеры незаменимы в ряде биомедицинских технологий, которые используют электрические методы диагностики и лечения.

Полисопряженные полимеры обладают не только электропроводностью, они демонстрируют также богатый набор свойств, присущий полупроводникам, и поистине мультифункциональны [15]. Полимеры участвуют в окислительно-восстановительных процессах, и такие взаимодействия обратимы, поэтому на основе полимеров

созданы гибкие и стойкие к деформациям источники электропитания: суперконденсаторы и аккумуляторные батареи [21, 22]. Полимеры являются превосходными сорбентами, фильтры на их основе применяются для очистки воды [23]. Традиционные ткани, импрегнированные электропроводящими полимерами, могут использоваться как детектирующие элементы сенсоров [24], поскольку полимеры чувствительны ко многим химическим реагентам и дают закономерный отклик на их присутствие. На основе полимеров созданы совместимые с одеждой гибкие и миниатюрные сенсоры токсичных и взрывоопасных газов [25]. В медицине и спортивной диагностике используют мобильные сенсоры мониторинга состояния здоровья человека: состояния мышечных тканей, записи сердечного ритма и дыхания, состава биологических сред: пота, слюны, мочи [26, 27, 28]. Электропроводящие полимеры являются проводниками смешанного типа, они обладают и электронной, и ионной проводимостью, уровень которой определяется степенью допирования полимера специальными добавками [29]. Все чаще подобный текстиль применяется на интерфейсах с кожей для преобразования ионных токов живых тканей в электронные токи приборов и обратно, с целью электродиагностики и электростимуляции [30].

Текстиль, включающий электропроводящие полимеры, успешно экранирует электромагнитное излучение в широком диапазоне частот и может быть использован для защиты человека от СВЧ [31, 32]. Если металлы и углерод экранируют за счет отражения электромагнитного излучения, то для полимеров характерны высокие значения сорбционной составляющей, и они позиционируются как адсорберы электромагнитного излучения. Для усиления взаимодействия с магнитной составляющей волны и повышения эффективности защиты электропроводящие полимеры сочетают с магнитными материалами. В основном это порошковые ферриты, поэтому полученные композиты также представляют собой порошки, которые трудно иммобилизовать на текстиль [33, 34]. Таким образом, текстиль, сочетающий высокую электропроводность и магнитные свойства, является востребованным и перспективным материалом.

В данной работе исследуются свойства, полученного нами электронного текстиля, созданного на основе смесевой ткани вискоза/полиэфир и электропроводящего полипиррола. В настоящее время с использованием полипиррола создано уже достаточно видов умного текстиля, который получен на основе различных натуральных и синтетических тканей: хлопка и шерсти, нейлона, полиэфира, стекловолокна и биосовместимых электроформованных волокон [19, 35, 36, 37]. Тем

не менее свойства таких материалов значительно различаются. В широких пределах варьируется уровень электропроводности и редокс-активности материалов, их пористость, механические свойства, а также стабильность изделий. Все перечисленные свойства зависят от вида исходного текстиля, содержания в нем полипиррола, уровня допирования полимера, а также методов нанесения его на текстиль [29]. Последнее в значительной степени контролирует качество совмещения полипиррола с волокнами ткани и его распределение внутри волокнистой матрицы, что критическим образом влияет на электропроводность и стабильность продукта. По этой причине актуальной задачей является получение новых видов электронного текстиля на основе полипиррола. Для создания материала, имеющего практический интерес, необходимо максимально адаптировать его к конкретному виду применения. В таком плане полипиррол — очень удобный объект, поскольку в широком диапазоне меняет свойства в зависимости от степени и типа допирования, а также позволяет наносить на ткань дополнительные органические и неорганические агенты, улучшающие характеристики изделия [38].

Кроме текстиля с электропроводящей полипиррол компонентой (**Т-ППи**) нами получен текстиль, сочетающий электропроводящие и магнитные свойства (**Т-ППи-Fe₃O₄**). Для этого частицы магнетита нанесены поверх слоя полипиррола, покрывающего волокна вискозы. Полученные материалы исследованы в качестве абсорберов электромагнитного излучения в диапазоне частот 4–8 ГГц. Показано, что их защитные характеристики превосходят, характеристики коммерческого пластинчатого материала на основе карбонильного железа, диспергированного в полимерной матрице (**ПЭВ-Л**). Данный материал предназначен для экранирования электромагнитного излучения с целью защиты биологических объектов и радиоэлектронной аппаратуры от электромагнитного излучения, а также для оборудования безэховых камер. <http://magneton.ru/docs/datasheets/svch-radiopogloschayuschie/rpm.pdf>.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы модификации текстиля

В работе использовали коммерческий нетканый текстиль из вискозы и полиэфирных волокон (60/40%), он выпускается различными производителями России. Образцы ткани размерами 50 × 60 см, натянутые на каркас, обрабатывали раствором солей трехвалентного железа (тосилат железа), который в качестве допирующей добавки содержал соляную кислоту. Обработку проводили при комнатной температуре в течение нескольких

часов, после чего текстиль подсушивали и вносили в камеру с парами пиррола. Окислительная полимеризация пиррола протекала здесь при температуре 45 °С в течение 6 ч. Затем модифицированные полипиррол и получившие черную окраску образцы текстиля многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в растянутом на каркасе состоянии. Высаживание частиц магнетита на композиционный текстиль Т-ППи осуществляли путем соосаждения солей двух- и трехвалентного железа [39].

Исследование материалов

Морфологию полученных материалов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа “Hitachi S-3400N” с аналитической приставкой — спектрометром “Oxford Instruments X-Max 20” для энерго-дисперсионного анализа, а также сканирующего электронного микроскопа “Carl Zeiss Supra 55 VP” фирмы “Carl Zeiss” (Германия). Перед исследованием на установке “Eiko-IB3” (“Ioncoater”) на образец исходной ткани напыляли слой золота толщиной ~25 нм при ионном токе 6 мА и межэлектродном напряжении 1.5 кВ. Образцы Т-ППи и Т-ППи-Fe₃O₄ обладали достаточной электропроводностью и были исследованы без напыления золота.

Деформационно-прочностные свойства текстиля исследовали при комнатной температуре и влажности в режиме продольного растяжения с использованием разрывной машины “Instron 5943” (США). Толщина исследуемых образцов составляла 2 мм, ширина ~ 6 мм, базовая длина 20 мм. Скорость деформации образцов 1 мм/мин. Прочность образцов оценивали по максимальному значению напряжения при растяжении. Механические характеристики образцов (прочность, модуль упругости и деформацию до разрыва) рассчитывали статистическим усреднением измерений не менее двадцати образцов.

Удельную площадь поверхности образцов определяли методом низкотемпературной сорбции азота (БЭТ) с использованием оборудования “SORBI MS” (Общество с ограниченной ответственностью “МЕТА”, Новосибирск) и программного обеспечения SoftSorbi II [40]. В качестве газа-носителя использовали гелий высокой чистоты марки 6.0, газа-сорбата — азот высокой чистоты. Перед измерениями все образцы подвергались термодесорбции на станции пробоподготовки SorbiPrep (Общество с ограниченной ответственностью “МЕТА”, Новосибирск) при температуре 150 °С в течение 60 мин. Вес проб определялись по мощью весов CE124-C, SARTOGOSM

Электропроводность текстиля измеряли с помощью прижимного электрода по тестовой методике

ААТСС 76-2005 (Electrical Surface Resistivity of Fabrics) с использованием вольтметра-амперметра “Keithley 2010” и источника тока “Keithley 237” при комнатной температуре и влажности.

Электрохимические характеристики Т-ППи и Т-ППи- Fe_3O_4 изучали в двухэлектродной ячейке размером 35×9 мм, изготовленной из тефлона. Электроды из платиновой проволоки толщиной 1 мм и длиной 35 мм, накладывали на исследуемый кусок текстиля (35×9 мм), помещенный на дно ячейки и фиксировали его. Измерения проводили с использованием “Potentiostat/Galvanostat ELINS P-30J”, который позволяет регистрировать токи в диапазоне от 10 нА до 2 А и потенциалы в интервале 80 мкВ–15 В. Максимальная скорость регистрации 1580 точек/с.

Структуру образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра (“Advance D8”, “Bruker”) с источником излучения $\text{CuK}\alpha$.

Электрохимическую емкость образцов оценивали в двухэлектродной электрохимической ячейке с электродами из стеклоуглерода размерами 1 и 5 cm^2 с использованием водного электролита 0.9% NaCl. Циклы заряд–разряд проводили при плотности тока 10 мА/г

Магнитные измерения выполняли на вибрационном магнетометре “Lake Shore 7410” при комнатной температуре в интервале напряженности поля от +18000 до –18000 Э.

Взаимодействие текстиля с электромагнитным излучением в диапазоне частот 4–8 ГГц изучали при использовании волноводного метода измерений. Для измерения S-параметров использовали векторный анализатор цепей “Keysight N5232A”. Образцы толщиной 2, 4 и 6 мм помещали в волновод прямоугольного сечения. Размеры образцов соответствовали размерам волновода и составляли 48×24 мм для частотного диапазона 3.9–5.65 ГГц и 35×15 для 5.65–8 ГГц соответственно. Для определения параметров поглощения K , реализуемого при двойном прохождении электромагнитной волны объема композиционного материала за измерительной ячейкой, устанавливали металлический экран. Определяли параметры S_{11} , характеризующие отражение волн от поверхности образца (S_R) (reflection) и параметры S_{12} , характеризующие проницаемость образца (S_T) (transmittance).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

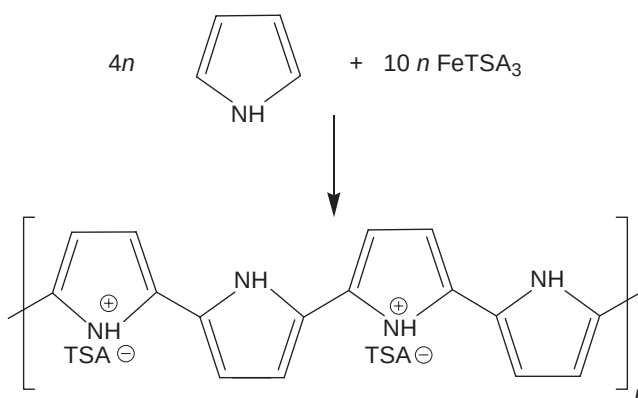
Получение композиционного текстиля

В работе получен композиционный текстиль, состоящий из многоуровневых волокон. Первым

уровнем была нетканая матрица из смесевых волокон вискоза/полиэфир (Т), обеспечивающая покровные (защитные) функции одежды с необходимыми ей механическими свойствами. Вторым уровнем служил капсулирующий волокна текстиля слой электропроводящего полипиррола, а третьим уровнем являлись частицы магнетита, высаженного на слой полипиррола.

В принципе Т-ППи может быть получен путем импрегнации текстиля предварительно полученной дисперсией полипиррола [41, 42]. Однако перечень известных дисперсий, представляющих собой жидкие составы наночастиц полипиррола, стабилизированных от слипания специальными стабилизаторами, органичен, к тому же их использование не всегда обеспечивает хорошую адгезию полипиррола к носителю. Истинные растворы полипиррола неизвестны, полимер не плавится и нерастворим, поэтому относится к категории не перерабатываемых материалов, к которым неприменимы традиционные методы переработки полимеров [15].

В нашем случае Т-ПП получали нанося полипиррол на текстиль методом гетерофазного синтеза — окислительной полимеризации пиррола в присутствии текстиля. Как показали предварительные исследования, метод позволяет сформировать однородный слой полипиррола на поверхности волокон во всем объеме текстиля и обеспечивает хорошую адгезию полипиррола к их поверхности [43]. Окислительная полимеризация пиррола может протекать как в жидкой, так и в газовой фазе. При получении Т-ППи полимеризация осуществлялась из паровой фазы пиррола. Реакция шла на поверхности волокон текстиля, предварительно импрегнированного окислителем (Fe-TSA_3). Уравнение окислительной полимеризации пиррола можно записать в общем виде:



В ходе реакции текстиль приобретал черную окраску. Далее после отмывки непрореагировавшего мономера и побочных продуктов реакции

этот материал представлял собой композиционный текстиль Т-ППи, состоящий из двухуровневых волокон.

Текстиль, содержащий трехуровневые волокна Т-ППи- Fe_3O_4 был получен на основе Т-ППи путем непрерывного синтеза, без удаления побочных продуктов полимеризации. Данный способ основан на одном из методов получения магнетита, состоящем в соосаждении солей двух- и трехвалентного железа [39, 44]. Для получения Т-ППи в качестве окислителя пиррола использована соль трехвалентного железа, которая при взаимодействии с пирролом переходит в двухвалентное состояние. Таким образом, в ходе полимеризации в текстильной матрице накапливается состав реагентов ($\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$), необходимый для получения магнетита методом соосаждения солей. Неотмытый текстиль погружался в щелочной раствор с pH 9, где на поверхность полипиррола высаживались частицы магнетита.

Общая схема получения Т-ППи и Т-ППи- Fe_3O_4 показана на рис. 1.

На рис. 2 приведена фотография исходного текстиля, а также образцов после модификации текстиля полипирролом и после нанесения на полипиррол магнетита.

Морфология материалов

Морфология образцов исходного текстиля при разном увеличении, а также текстиля после модификации полипирролом и после нанесения на двухуровневые волокна Т-ППи магнетита представлена на рис. 3. Текстиль образован хаотически переплетенными волокнами и имеет пористую структуру. Волокна исходного текстиля имеют гладкую, но рельефную поверхность с продольным рисунком, их диаметр составляет порядка 10 мкм (рис. 3а, 3б).

После модификации полипирролом общая морфология пористого текстиля с открытым межволоконным пространством сохраняется, что видно на изображении общего плана (рис. 3в). При большем увеличении видно, что поверхность волокон Т-ППи становится монолитной (без продольного рисунка), и теряет гладкость. Это результат покрытия волокон текстиля сплошным слоем полипиррола. Слой сформирован в ходе гетерофазного синтеза полимера и прочно связан с волокном. На его поверхности наблюдаются также редкие островковые образования полипиррола. После высаживания на композиционный текстиль магнетита (рис. 3д, 3е) общий вид материала не меняется. Межволоконные пространства по-прежнему не засорены, а индивидуальные волокна покрыты слоем полипиррола, на котором видны островковые образования.

Удельная площадь поверхности

По данным БЕТ-анализа удельная площадь поверхности исходного текстиля составляет 16.9 м²/г, что соответствует расчётам с учетом плотности упаковки протяженных волокон и их диаметра. После нанесения полипиррола удельная площадь поверхности образцов увеличивается до 22.8 м²/г. Это связано с покрытием волокон слоем полипиррола, имеющим пористую и проницаемую для жидкостей и газов структуру (рис. 3г). После высаживания магнетита путем обработки материала щелочью происходит дедопирование полипиррола, сопровождающееся удалением из полимерной матрицы молекул допирующей кислоты и воды. При этом плотность полипиррола значительно возрастает, а проницаемость слоя падает [24]. В результате увеличения диаметра волокон Т-ППи- Fe_3O_4 за счет плотного слоя полипиррола и иммобилизованных частиц Fe_3O_4 удельная поверхность композиционного текстиля снижается до 9.8 м²/г

Состав композиционного текстиля

Количественный состав композиционного текстиля определен весовым методом по приросту массы материала после высаживания полипиррола и после нанесения на Т-ППи частиц магнетита. Содержание электропроводящего полимера в составе композиционного текстиля 10 ± 1 мас. %, а содержание магнетита 6 ± 2 мас. %.

Среди оксидов железа магнетит обладает наиболее выраженными магнитными свойствами, биосовместим и отличается высокой стабильностью. По этой причине планировалось получить именно такой тип смешанного оксида железа [39, 45]. Экспериментальным подтверждением образования магнетита служат данные рентгенофазового анализа. Рентгенограмма Т-ППи- Fe_3O_4 содержит набор пиков, которые полностью совпадают с пиками эталона магнетита, а в малоугловой области дифрактограммы присутствует аморфное галло, характерное для полипиррола (рис. 4).

На рис. 5 приведены данные о качественном элементном составе композиционного текстиля Т-ППи- Fe_3O_4 , которые получены методом энерго-дисперсионного анализа (energy dispersive X-ray analysis). Видно, что в композиционном материале присутствует весь набор элементов, соответствующий составляющим его компонентам: это исходный текстиль (C, O), допированный полипирролом (C, N, S, Cl), и магнетит (Fe, O).

Элементный анализ подкреплён картированием обнаруженных элементов. На рис. 6 и 7

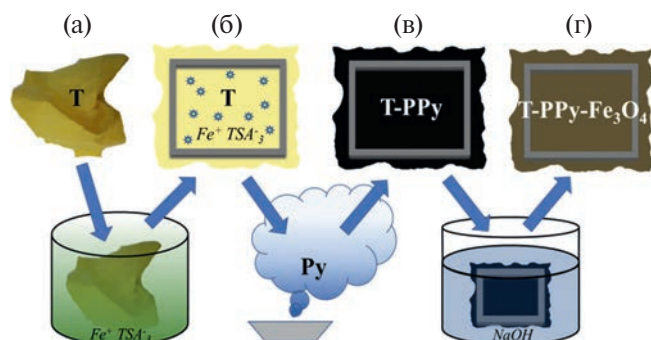


Рис. 1. Схема получения Т-ППи и Т-ППи- Fe_3O_4 : а – насыщение текстиля окислителем, б – высушивание текстиля, в – экспонирование в парах пиррола, г – погружение в раствор щелочи. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

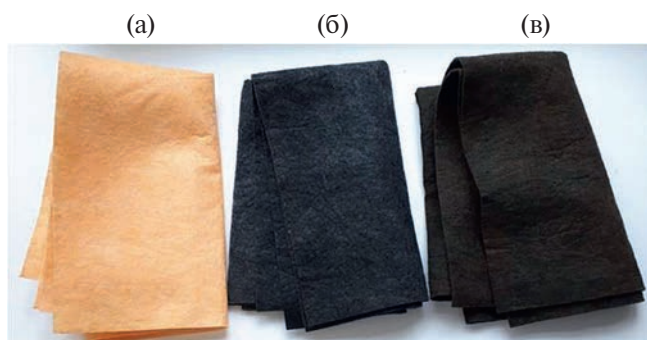


Рис. 2. Фотография образцов текстиля: а – исходный текстиль Т, б – текстиль Т-ППи, в – текстиль с нанесенным магнетитом Т-ППи- Fe_3O_4 .

представлены поэлементные карты исследованных образцов исходной ткани и Т-ППи- Fe_3O_4 . Распределение по элементам в них равномерное, кроме железа, что свидетельствует о кластеризации магнетита в отдельные частицы, прикрепленные к волокнам материала. Это также можно наблюдать и на микрофотографиях электронной микроскопии (рис. 3д, 3е).

Результаты исследования состава и морфологии композиционного текстиля показывают, что его волокна представляют собой трехслойную структуру нитей смесового текстиля, капсулированных слоем полипиррола с нанесенными поверх полипиррола частицами магнетита.

Магнитные характеристики

Для образца Т-ППи- Fe_3O_4 зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля (рис. 8) демонстрирует резкое увеличение намагниченности до значений поля 1500 Э с последующим выходом кривой на насыщение. При ближайшем рассмотрении кривой (рис. 8б) можно заметить очень небольшую петлю гистерезиса.

Практически полное отсутствие петли гистерезиса характерно для материала, состоящего из суперпарамагнитных частиц оксида железа. Низкое значение остаточной намагниченности (0,6 ед) и коэрцитивной силы (70 Э) свидетельствует о получении практически монодисперсных однодоменных частиц магнетита размером не более 30 нм [46] с малым количеством частиц магнетита большего размера.

Механические свойства

Результаты исследования механическими свойствами композиционного текстиля в сопостав-

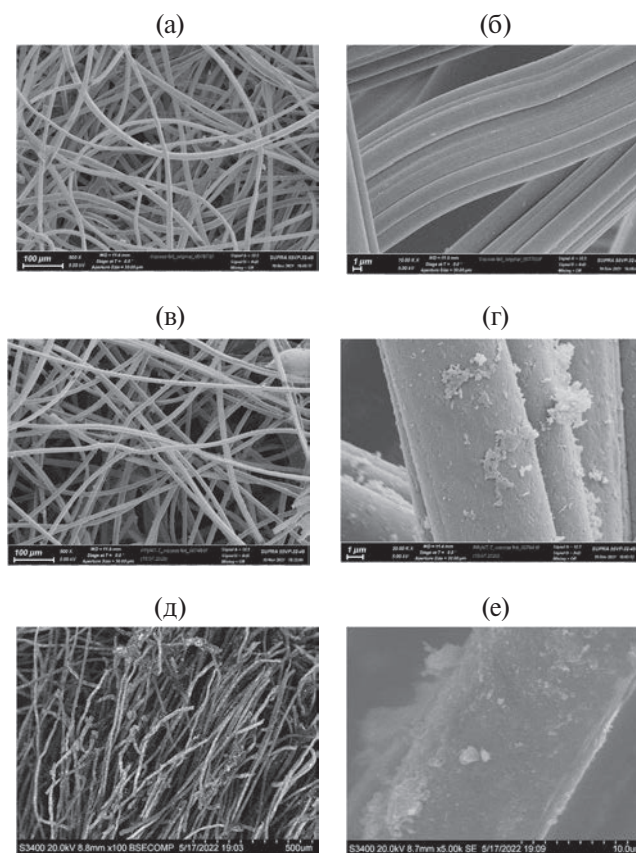


Рис. 3. Изображения образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а, б – исходный текстиль Т; в, г – текстиль после модификации полипирролом Т-ППи; д, е – текстиль после высевания на поверхность полипиррола магнетита Т-ППи- Fe_3O_4 .

лении со свойствами исходной ткани, приведены в табл. 1. Данные о прочности в режиме продольного растяжения и упруго-деформационные свойства, определяли по относительному удлинению. В результате нанесения полипиррола на по-

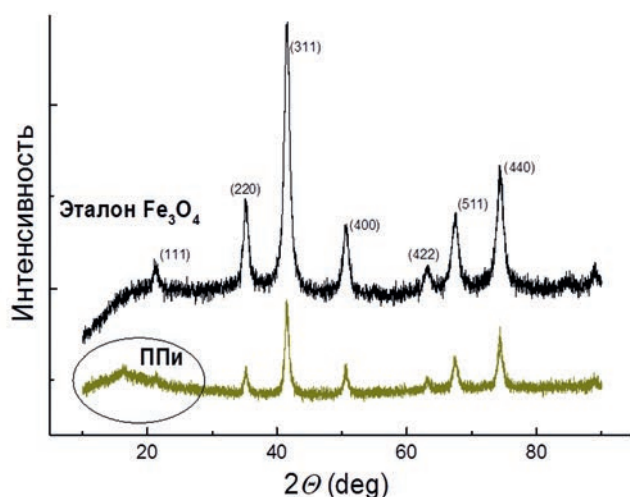


Рис. 4. Данные рентгеноструктурного анализа композиционного текстиля Т-ППи- Fe_3O_4 в сравнении с эталонным образцом магнетита.

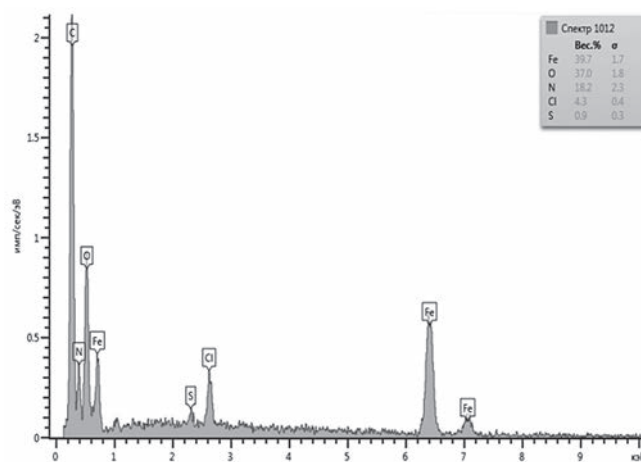


Рис. 5. Энерго-дисперсионный анализ. Элементный состав Т-ППи- Fe_3O_4 .

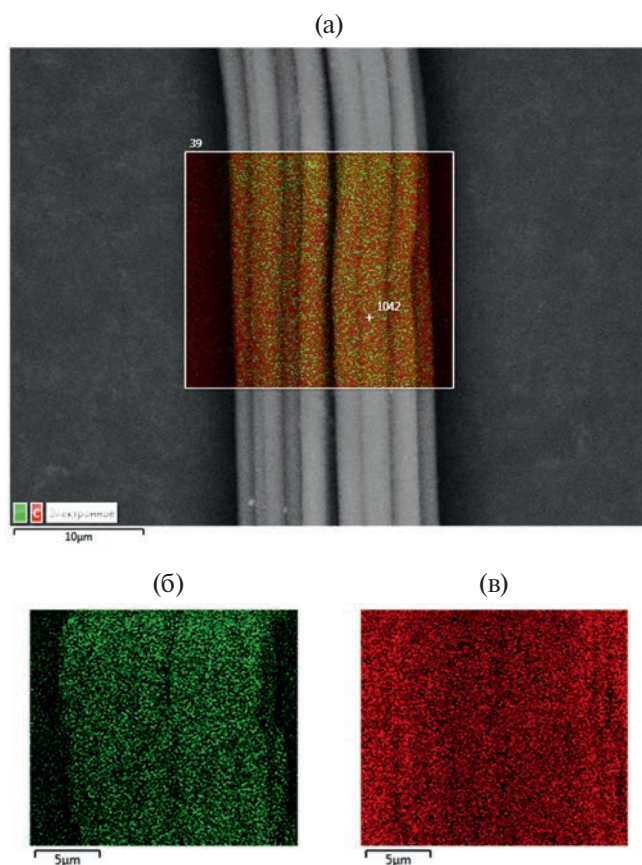


Рис. 6. Элементные карты исходного текстиля.

верхность волокон исходного текстиля и высаживания частиц магнетита механические свойства композиционного текстиля практически не изменились. Вариации прочностных и деформационных свойств находятся в пределах погрешности измерений.

Нетканая матрица состоит из хаотически уложенных волокон, которые связаны только силами физического зацепления. Прочность таких материалов меньше прочности индивидуального волокна и зависит от толщины слоя и спутанности волокон. Результаты измерений определялись как среднее арифметическое на основании измерения не менее 20 образцов материала. Высокая погрешность измерений связана с различием плотности и толщины нетканой матрицы на разных участках волокнистого мата.

Электропроводность и электрохимические характеристики

Удельное сопротивление окисленной электропроводящей формы полипиррола в виде порошка, спрессованного в таблетку, составляет $0.1 \pm \pm 0.02 \text{ Ом см}^{-1}$. В составе композиционного текстиля присутствует не более 10% веса полипиррола. Объемная фракция полипиррола еще меньше, поскольку плотность исходного текстиля чуть менее 1 г см^{-3} , а плотность полипиррола — 1.3 г см^{-3} . Тем не менее перколяционный порог проводимости успешно преодолен за счет структуры волокон композиционного текстиля, где полипиррол в виде тонкого протяженного слоя локализован на поверхности волокон Т.

В табл. 2 представлены данные по электропроводности композиционного текстиля. Измерения проведены на сухой однослойной ткани толщиной $2 \pm 0.2 \text{ мм}$. Сопротивление исходного текстиля выше 600 МОм, при нанесении электропроводящей формы полипиррола оно снижается на пять–шесть порядков (табл. 2). Нанесение частиц магнетита приводит

к частичному дедопированию полипиррола [47] и повышению сопротивления текстиля на полтора порядка. Погрешность измерения сопротивления тканей велика и достигает 30%, что связано с неоднородностью самого нетканого полотна, толщина которого значительно различается от точки к точке. Неравномерность покрытия волокон слоем полипиррола дает меньшую погрешность.

Вольт-амперные характеристики Т-ППи и Т-ППи- Fe_3O_4 исследованы как для сухого текстиля, так и для образцов, увлажненных физиологическим раствором (водным раствором 0.9% NaCl) (рис. 9). Сухие образцы демонстрируют линейную омическую зависимость тока от приложенного напряжения в диапазоне ± 1.0 В. По наклону прямой видно, что электропроводность Т-ППи примерно на порядок превышает проводимость Т-ППи- Fe_3O_4 , что согласуется с результатами табл. 2. При увлажнении образцов наблюдается, во-первых, значительное повышение плотности тока и, во-вторых, преобразование омических вольт-амперных зависимостей в циклические вольт-амперограммы, где ход анодных и катодных кривых не совпадает [48]. Последнее свидетельствует о наличии у материалов электрохимической емкости, значение которой прямо пропорционально площади, описываемой циклической вольт-амперной зависимостью. Грубая оценка электрохимической емкости образцов в ходе циклов заряд–разряд в двухэлектродной электрохимической ячейке с раствором NaCl показала, что для Т-ППи она составляет 5 Ф/г, а для Т-ППи- Fe_3O_4 15 Ф/г при плотности тока 10 мА/г

На рис. 10 приведены циклы перезарядки текстиля при наложении переменного напряжения в диапазоне ± 1.0 В со сменой полярности каждые 60 с. Испытания показали, что для сухих образцов ток точно следует за изменением потенциала, и обратимая перезарядка может продолжаться часами. Для увлажненных образцов и катодная и анодная ветви имеют небольшой изгиб, что свидетельствует о наличии вклада окислительно-восстановительных процессов, и связано с циклами окисления–восстановления полипиррола. Со временем наблюдается некоторое снижение плотности тока, которая может объясняться нестабильностью ионных процессов.

Электропроводность композиционного текстиля обеспечивается за счет слоя электропроводящего полипиррола, покрывающего волокна текстиля и создающего перколяционную сеть во всем объеме образца. Носителями заряда в полипирроле служат положительные поляроны или дырки (holes), транспорт которых идет по системе полисопряжения, образованной полимерными

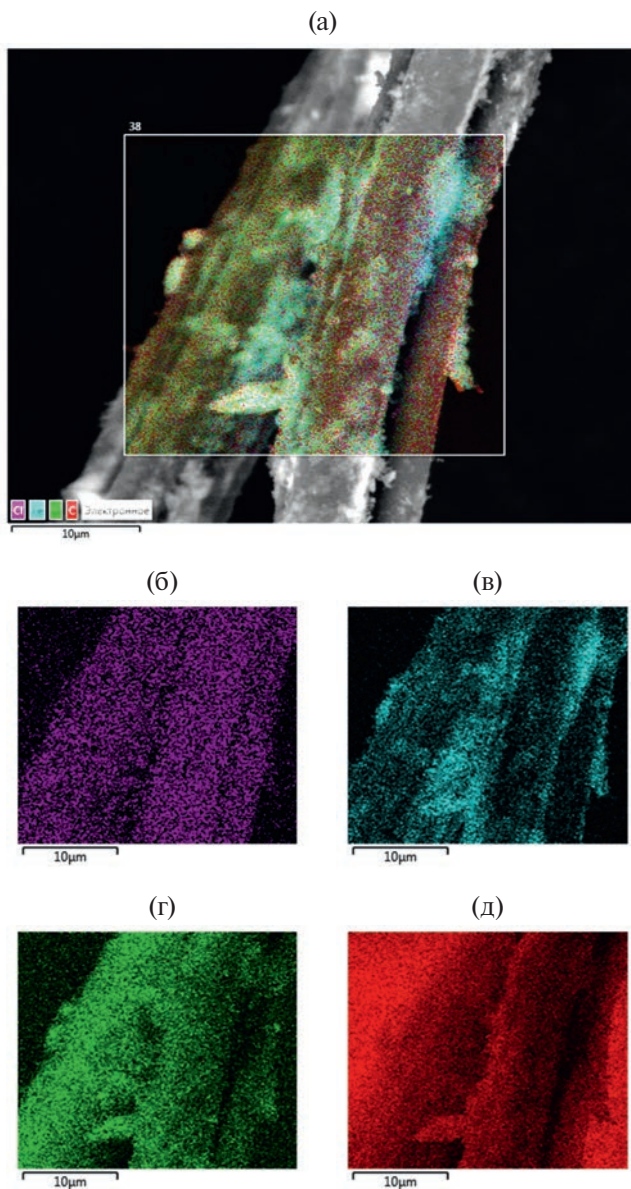


Рис. 7. Элементные карты материала Т-ППи- Fe_3O_4 .

цепями. Заряд полярона компенсирован подвижным анионом, поэтому электронный транспорт в образце сопровождается и транспортом ионов. В переносе заряда участвует только небольшая часть носителей, а основная их доля локализована. Сольватация поляронов растворителем и активация их подвижным анионом ведет к их дelokализации и повышению электропроводности полипиррола. Под действием растворителей, приводящих к набуханию полипиррола и при увеличении ионной силы, электропроводность полимера растет [48]. В сухом образце ионный транспорт подавлен, наблюдается только безинерционный электронный ток, который точно следует за изменением потенциала. При увлажнении физиологическим раствором электропроводность образцов

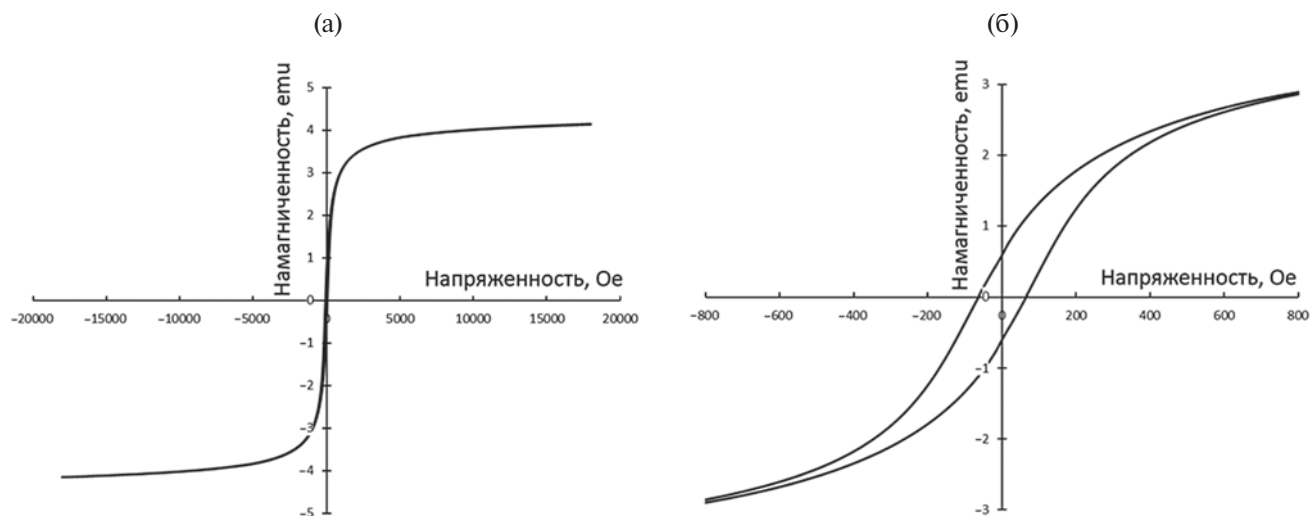


Рис. 8. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля (а) и центральная часть зависимости для образца Т-ППи-Fe₃O₄ (б).

Таблица 1. Механические характеристики текстиля: прочность в режиме продольного растяжения и упруго-деформационные свойства, определяемые по относительному удлинению

Образец	Прочность, МПа	Модуль Юнга, МПа	Деформация при растяжении, %
Т	1.08 ± 0.31	14.32 ± 3.18	24.60 ± 6.19
Т-ППи	1.35 ± 0.06	14.24 ± 0.89	31.42 ± 11.72
Т-ППи-Fe ₃ O ₄	1.91 ± 0.14	18.16 ± 1.51	30.01 ± 3.86

увеличивается более, чем на порядок. По изменению вольт-амперной зависимости видно, что в транспорте заряда принимают участие не только электроны, но и ионы. Исследование Т-ППи и Т-ППи-Fe₃O₄ в физиологическом растворе показывает, что материалы не только не теряют свои функциональные свойства при увлажнении, но даже усиливают их.

Взаимодействие с электромагнитным излучением

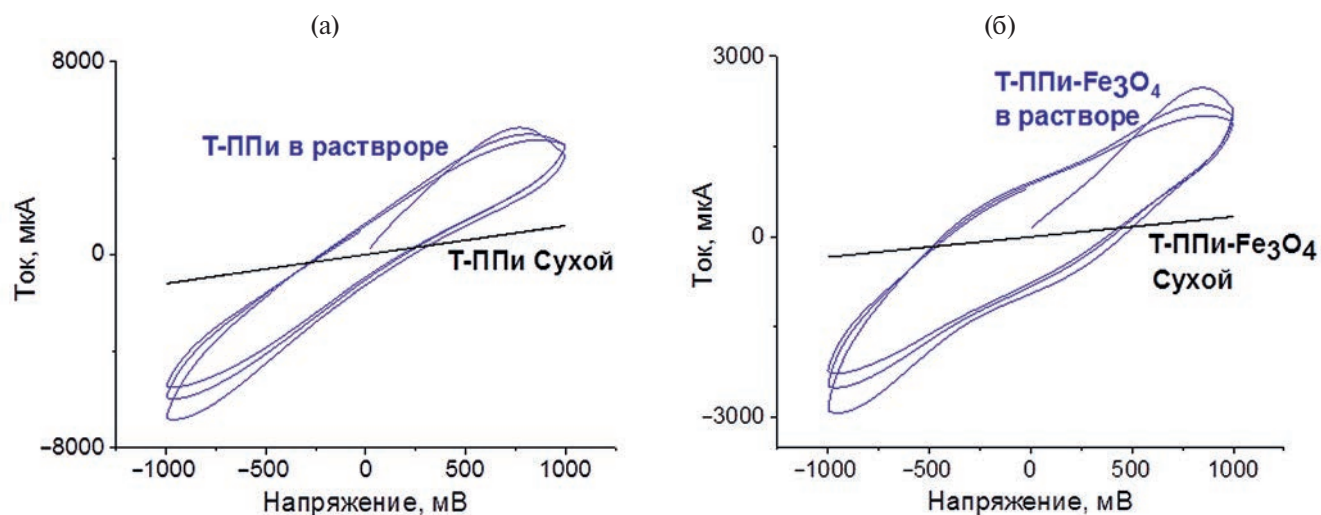
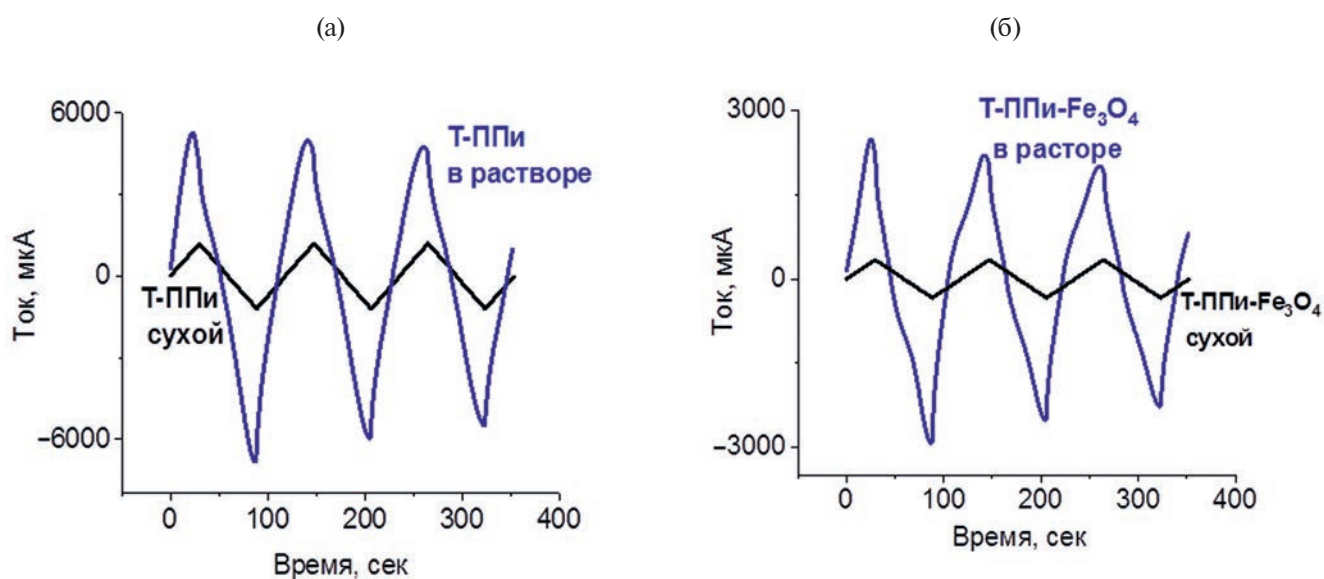
Исследование взаимодействия композиционного текстиля с электромагнитным излучением в диапазонах частот 3.9–5.65 ГГц и 5.65–8 ГГц проведены на образцах Т-ППи и Т-ППи-Fe₃O₄ разной толщины: 2, 4 и 6 мм. В качестве материала сравнения использован коммерческий пластинчатый материал на основе карбонильного железа диспергированного в полимерной матрице (ПЭВ-Л) (<http://magneton.ru/docs/datasheets/svch-radiopogloschayuschie/rpm.pdf>). Он предназначен для экранирования электромагнитного излучения с целью защиты биологических объектов и радиоэлектронной аппаратуры от

электромагнитного излучения, а также оборудования безэховых камер.

Частотная зависимость параметров прохождения электромагнитной волны сквозь образец (S_T) (transmittance) и отражения волны от поверхности образца (S_R) (reflection) для текстиля разной толщины в диапазонах частот 3.9–5.65 ГГц и 5.65–8 ГГц приведена на рис. 11. Видно, что проницаемость образцов для электромагнитного излучения закономерно снижается с увеличением толщины композиционного текстиля. Это свидетельствует о том, что с электромагнитным излучением взаимодействует весь объем образца даже при толщине текстиля 6 мм и существует резерв повышения его экранирующей способности за счет дальнейшего увеличения толщины. Нетканая матрица состоит из хаотически уложенных волокон, разделенных значительным свободным пространством. Благодаря свободному пространству улучшается согласование волнового сопротивления объема композиционного текстиля и свободного пространства вне образца. При этом электромагнитная волна способна взаимодействовать с большим объемом композиционного материала, вследствие чего с увеличением толщины общий показатель поглощения улучшается

Таблица 2. Электрическое сопротивление исходного и композиционного текстиля при толщине слоя 2 ± 0.2 мм

Образец	Поверхностное сопротивление, Ом	Объемное сопротивление, Ом
Т	$> 6\,000\,000$	$> 6\,000\,000$
Т-ППи	23 ± 4	18 ± 4
Т-ППи- Fe_3O_4	810 ± 250	850 ± 230

**Рис. 9.** Вольт-амперные характеристики Т-ППи (а) и Т-ППи- Fe_3O_4 (б) в сухом состоянии (1) и в физиологическом растворе (0.9 мас. % NaCl) (2).**Рис. 10.** Временная зависимость тока при наложении на образцы Т-ППи (а) и Т-ППи- Fe_3O_4 (б) переменного напряжения в диапазоне ± 1.0 В со сменой полярности каждые 60 с: а – в сухом состоянии, б – в растворе.

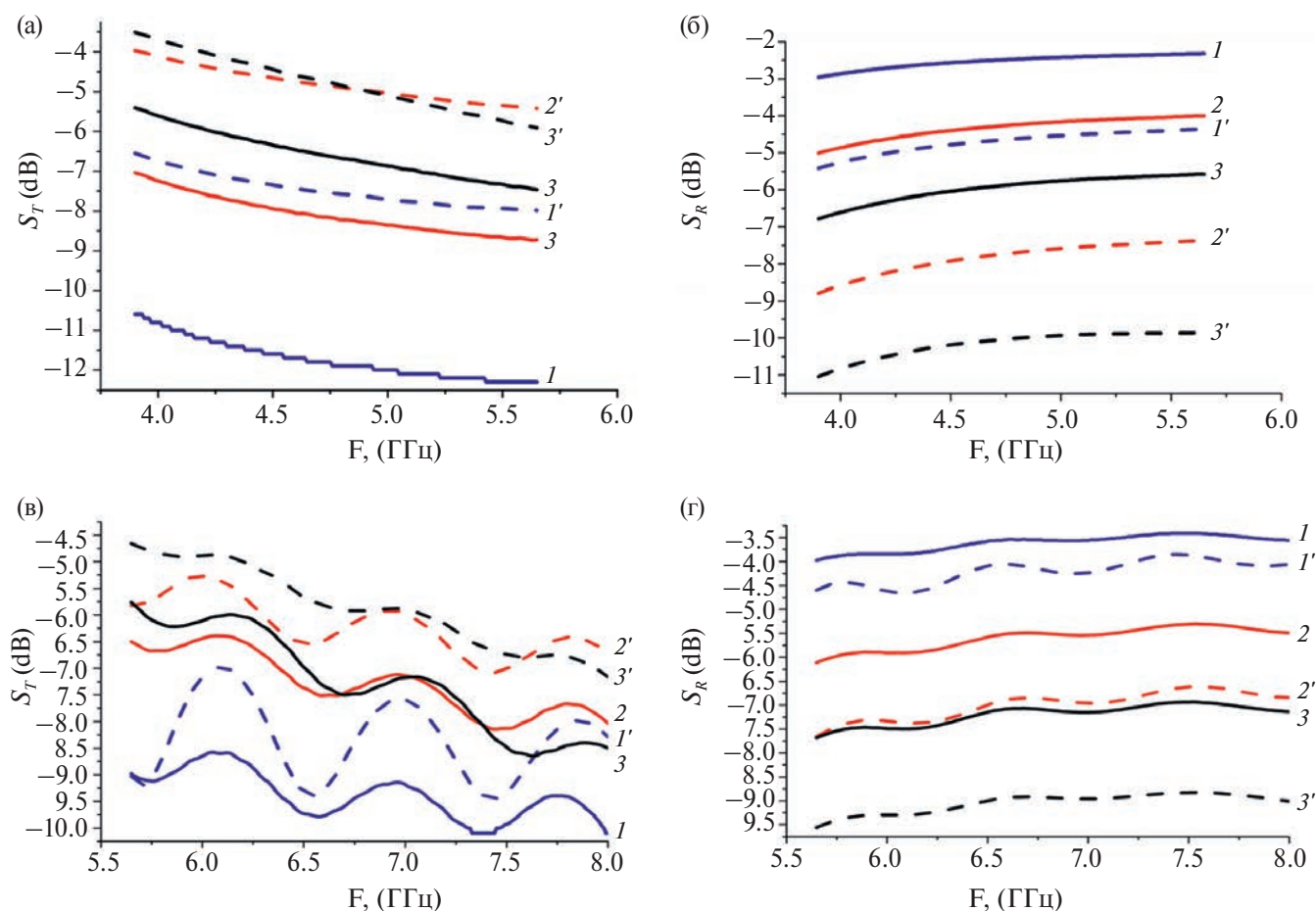


Рис. 11. Частотная зависимость параметров S_T (а, в) и S_R (б, г) для диапазона 3.9–5.65 (а, б) и 5.65–8 ГГц (в, г). Толщина образцов 2 (1, 1'), 4 (2, 2') и 6 мм (3, 3'). Сплошные линии – Т-ППи, штриховые – Т-ППи- Fe_3O_4 .

при незначительном росте отражающей способности материала.

Для образцов Т-ППи- Fe_3O_4 с магнитной компонентой проницаемость S_T ниже, а отражающая способность S_R выше, чем для образцов Т-ППи той же толщины. Это указывает на то, что высасывание магнетита на поверхность Т-ППи смещает акцент взаимодействия образца с механизма поглощения электромагнитного излучения на механизм экранирования с увеличением вклада отражения.

На рис. 12 представлены параметры поглощения электромагнитного излучения K , реализуемого при двойном прохождении электромагнитной волной объема композиционного материала, для образцов Т-ППи и Т-ППи- Fe_3O_4 разной толщины. Для сравнения параметры K приведены для коммерческого радиопоглощающего материала ПЭВ-Л толщиной 4 и 6 мм.

Видно, что для образцов Т-ППи и Т-ППи- Fe_3O_4 во всем диапазоне частот коэффициент

K непрерывно растет с увеличением толщины образцов. В то же время эффективность ПЭВ-Л лимитирована толщиной 4 мм, дальнейшее повышение K с ростом толщины невозможно из-за полного отражения электромагнитной волны образцом. Следует отметить, что в диапазоне частот 3.90–5.65 преобладает экранирующий эффект образцов Т-ППи, имеющих больший вклад поглощения электромагнитного излучения, в то время как в диапазоне 5.65–8 ГГц по параметрам экранирования лидирует образец Т-ППи- Fe_3O_4 толщиной 6 мм, имеющий больший вклад отражения. На основе полученных данных можно говорить о высоком уровне экранирования электромагнитного излучения композиционным текстилем. Практически во всем диапазоне исследуемых частот коэффициент K образцов толщиной 6 мм превышает параметры коммерческих образцов ПЭВ-Л толщиной 4 и 6 мм. Необходимо учесть также, что плотность композиционного текстиля (1.2 г/см³) в 3 раза ниже плотности ПЭВ-Л (4 г/см³). К тому же текстиль

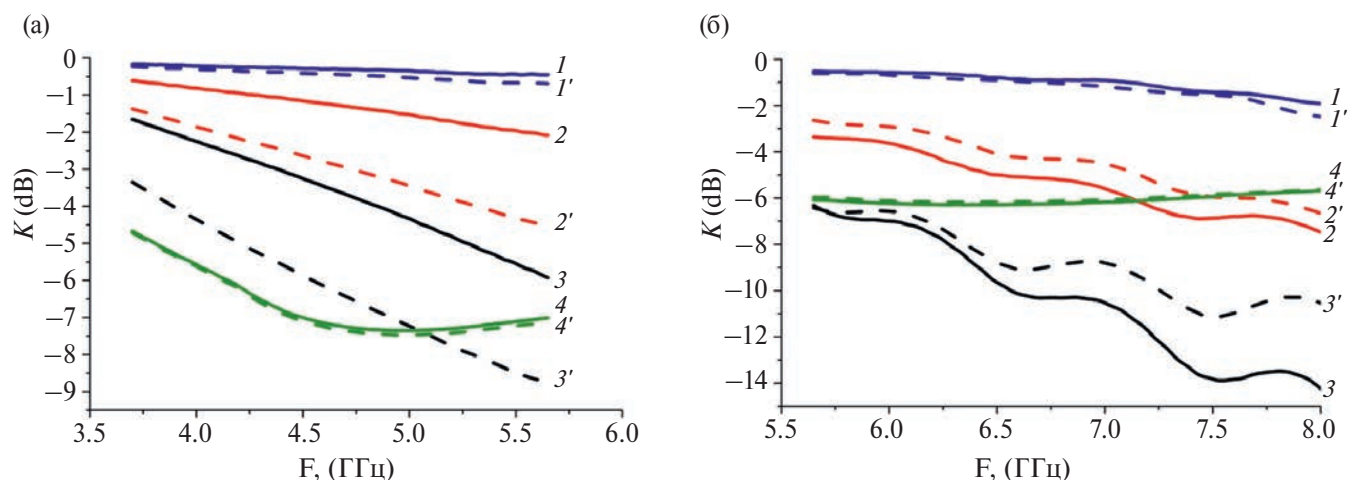


Рис. 12. Частотная зависимость коэффициента поглощения K для образцов Т-ППи (1–3) и Т-ППи-Fe₃O₄ (1'–3') в сравнении с параметрами ПЭВ-Л (4, 4') в диапазонах частот 3.9–5.65 (а) и 5.65–8 ГГц (б). Толщина образцов 2 (1, 1'), 4 (2, 2', 4) и 6 мм (3, 3', 4').

значительно превосходит ПЭВ-Л по комфорту за счет использования биосовместимых материалов и пористой, “дышащей”, т.е. проницаемой для жидкостей и газов структуре. В диапазоне частот 6–8 ГГц композиционный текстиль снижает мощность электромагнитного излучения более чем на 90% и имеет тенденцию к увеличению не только экранирующей, но и поглощающей способности при больших частотах. С учетом повышенной комфортности материала композиционный текстиль является перспективным для использования в сфере обеспечения защиты человека от негативного воздействия электромагнитного излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе нетканого коммерческого текстиля Т и электропроводящего полипиррола получен электропроводящий текстиль Т-ППи, состоящий из волокон, покрытых оболочкой полипиррола. На основе Т-ППи получен текстиль Т-ППи-Fe₃O₄, который в добавок к электропроводящим имеет магнитные свойства, приобретенные за счет частиц магнетита, нанесенных на оболочку полипиррола. И электропроводящая, и магнитная компоненты прочно связаны с поверхностью волокон ткани. По структуре, механическим свойствам и комфортности композиционный текстиль практически не отличается от исходного. Электрическое сопротивление Т-ППи толщиной 2 ± 0.2 мм составляет 23 ± 4 Ом, а Т-ППи-Fe₃O₄ — 850 ± 230 Ом, что не менее, чем на пять–шесть порядков ниже сопротивления исходной ткани. При увлажнении водными электролитами электропроводность материалов возрастает на

порядок. Наряду с электронной проводимостью материалы демонстрируют ионную проводимость и характеризуются электрохимической емкостью: Т-ППи — 5 Ф/г, и Т-ППи-Fe₃O₄ — 15 Ф/г.

Намагниченность насыщения Т-ППи-Fe₃O₄ составляет 4 ед и достигается до значений поля 1500 Э. Материал проявляет суперпарамагнитные свойства со слабо выраженным ферромагнетизмом. Исследование взаимодействия композиционного текстиля с электромагнитным излучением показало, что в диапазоне частот 6–8 ГГц Т-ППи-Fe₃O₄ толщиной 6 мм снижает мощность электромагнитного излучения более чем на 90% и имеет тенденцию к увеличению экранирующей способности при больших частотах.

Благодаря использованию биосовместимых нетоксичных материалов низкой плотности и комфортной, “дышащей”, т.е. проницаемой для жидкостей и газов структуре, полученный композиционный текстиль может использоваться непосредственно на теле человека. При этом он не теряет функциональных свойств при контакте с выделяющимся потом и при погружении в воду. Предварительные исследования показали возможность многократного использования материала, хотя стирка текстиля в щелочных растворах нежелательна, его очистка возможна с помощью химической чистки. Приведенные в работе свойства текстиля позволяют прогнозировать возможность его использования не только для защиты человека от электромагнитного излучения, но и для создания мобильных нагревательных элементов и источников электропитания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chatterjee K., Tabor J., Ghosh T.K. // Electrically Conductive Coatings for Fiber-Based E-Textiles Fibers. 2019. V. 7. P. 51.
2. Khundaqji H., Hing W., Furness J., Climstein M. // Scoping Review JMIR Mhealth Uhealth. 2020. V. 8(5). P. 18092.
3. Coyle S., Diamond D. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier: N.-Y., 1–5. 2010.
4. Mondal K. // Recent Advances in Soft E-Textiles Inventions. 2018. V. 3. P. 23.
5. Singh K., Kumar J., Pandit P. // Recent Advancements in Wearable & Smart Textiles: An Overview, Materials Today: Proceedings. 2019. V. 16. P. 1518.
6. Zahid M., Rathore H.A., Tayyab H., Rehan Z.A., Rashid I.A., Lodhi M., Zubair U., Shahid I. // Arabian Journal of Chemistry. 2022. V. 15. P. 103480.
7. Wang Z., Wang W., Jiang Z., Yu D. // Applied Surface Science. 2017. V. 396. P. 208.
8. Singha K., Kumar J., Pandit P. // Materials Today-Proc. 2019. V. 16. P. 1518.
9. Mirabedini A., Lu Z., Mostafavian S. // J. Foroughi. Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 3.
10. Henn A.R., Cribb R.M. // Interference Technology Engineering Master (ITEM) Update. 1993. V. 15. P. 4.
11. Ersoy M.S., Onder E. // Textile Research Journal. 2014. V. 84. P. 2103.
12. Babaahmadi V., Montazer M., Gao W. // Carbon. 2017.
13. Fajar M.N., Endarko E., Rubiyanto A., Nizam N.A., Malek N., Hadibarata T., Syafiddin A. // Biointerface A. Research in Applied Chemistry. 2020. V. 10. № 1. P. 4902.
14. Stejskal J., Trchova M., Sapurina I. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 98. P. 2347.
15. Skotheim T.A., Reynolds J.R. Handbook of Conducting Polymers. CRC Press, Boca Raton, 1320. 2007.
16. Liu Y., Yin P., Chen J., Cui B., Zhang C., Wu F. // International Journal of Polymer Science. 2020. V. 16.
17. Silva A.C., Cordoba T. // Front. Mater. 2019. V. 6. P. 98.
18. Zare E.N., Makvandi P., Ashtari B., Rossi F., Motahari A., Perale G. // J. Med. Chem. 2016. V. 18.
19. Sapurina I.Yu., Matrenichev V.V., Vlasova E.N., Shishov M.A., Ivan'kova E.M., Dobrovol'skaya I.P., Yudin V.E. Polymer Science, Ser B. 2020. V. 62. № 2. P. 116.
20. Nekounam H., Gholizadeh S., Allahyari Z., Samadian H., Nazeri N., Ali Shokrgozar M. // Reza Faridi-Majidi. Materials Research Bulletin. 2021. V. 134. P. 111083.
21. Lorca S., Santos F., Fernandez A.J. // Gadgets and Smart Textiles Polymers. 2020. V. 12. P. 2812.
22. Sapurina I.Yu., Shishov M.A., Ivanova V.T. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 10. P. 1115.
23. Conzuelo L.V., Arias-Pardilla J., Cauich-Rodriguez J.V., Smit M.A., Otero T.F. // Sensors. 2010. V. 10. P. 2638.
24. She C., Li G., Zhang W., Xie G., Zhang Y., Li L., Cheng Y. // Sensors and Actuators A: Physical. 2021. V. 317. P. 112436.
25. Li Y.-Q., Huang P., Zhu W.-B., Fu S.-Y., Hu N., Liao K. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45013.
26. Harito C., Utari L., Putra B.R., Yulianto B., Purwanto S., Zaidi S.Z.J., Bavykin D.V., Marken F., Walsh F.C. // Perspectives Journal of The Electrochemical Society. 2020. V. 167. P. 037566.
27. Wang D., Zhou X., Song R., Wang Z., Fang C., Li N., Huang Y. // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. V. 181. P. 160.
28. Yavuz O., Ram M.K., Aldissi M. // Nanotechnology. 2008. V. 9. P. 435.
29. Liu Y., Yin P., Chen J., Cui B., Zhang C., Wu F. // International Journal of Polymer Science. 2020. V. 16.
30. Shakir M.F., Rashid I.A., Tariq A., Nawab Y., Afzal A., Nabeel M., Hamid U. // Journal of Electronic Materials. 2020. V. 49(3). P. 1660.
31. Chandrasekhar P., Naishadham K. // Synthetic Metals. 1999. V. 105. P. 115.
32. N.E. Kazantseva. Sabu Tomas Polymer Composites Wiley–VCH, Weinheim. P. 613. 2012.
33. Babayan V., Kazantseva N.E., Sapurina I., Moučka R., Vilčakova J., Stejskal J. // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 7707.
34. Wu J., Zhou D., Too C.O., Wallace G.G. // Synthetic Metals. 2005. V. 155. № 3. P. 698.
35. Kim H.K., Kim M.S., Chun S.Y., Park Y.H., Jeon B.S., Lee J.Y., Hong Y.K., Joo J., Kim S.H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 405. P. 161.
36. Radoičić M., Ćirić-Marjanović G., Miličević D., Suljovrujić E., Milošević M., Jakovljević J.K., Šaponjić Z. // Composite Interfaces. 2020.
37. Geetha S., Kumar K., Meenakshi S., Vijayan M.T., Trivedi D.C. // Composites science and technology. 2020. V. 70. № 6. P. 1017.
38. Usman M., Byrne J.M., Chaudhary A., Orsetti S., Hanna K., Ruby C., Kappler A., Haderlein S.B. Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 3251.

39. Tokmeilova S., Maraeva E.V. // Overview of sorption analysis capabilities for meso- and microporous zeolites nanomaterials. *Chimica Techno Acta*. 2021. V. 8. № 3. P. 20218302.
40. Gahlout P., Choudhary V. // Composites part b-engineering. 2019. V. 175. P. 107093.
41. Blinova N., Sapurina I., Klimovič J., Stejskal J. // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. V. 88. P. 428.
42. Pang A.L., Arsad A., Ahmadipour M. *Polym. Adv. Technol.* 2020. P. 1.
43. Niculescu A.-G., Chircov C., Grumezescu A.M. // *Methods*. 2022. V. 199. P. 1046.
44. Svobodova H., Kosna' D., Tanila H., Wagner A., Trnka M., Vitovic' P., Hlinkova J., Vavrinsky E., Ehrlich H., Pola'k S., Kopani M. // *Biometals*. 2020. V. 33. P. 1.
45. Reichel V., Kovacs A., Kumari M. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 45484.
46. Moucka R., Kazantseva N., Sapurina I. // *J. Mater Sci. Electronic materials*. 2017.
47. Shishov M.A., Sapurina I.Yu., Smirnova N.V., Yudin V.E. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2023. V. 13. № 1. P. 96.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
ПИ № ФС 77 - 83165 от 26 апреля 2022 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати	г.	Формат	60 × 88 ¹ / ₈	Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.
Тираж	экз.	Зак. 3	Цена свободная		

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембраны и мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембраны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкознания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и аэрономия	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиоэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из Космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика