

ISSN 2308-1139

Том 65, Номер 2

Март - Апрель 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия Б

Химия полимеров

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 2, серия Б, 2023

ОБЗОРЫ

Особенности влияния хлорорганических соединений на полимеризацию олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера–Натта

И. И. Салахов, В. Г. Козлов, Л. Б. Сосновская, И. Э. Нифантьев, П. В. Ивченко

83

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Исследование продуктов полимеризации монобензоксазина методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

В. В. Петракова, В. В. Киреев, А. В. Наумкин, И. С. Сиротин

108

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Сополимеры стиролсульфоната натрия и 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы с противовирусной активностью

Е. Ф. Панарин, О. Н. Журавская, А. А. Штро

117

Эпокси-аминные системы с реакционноспособными гуанидиновыми производными

И. Н. Сенчихин, М. С. Меркулова, И. П. Седишев, Н. Э. Грамматикова, О. Я. Урюпина, Е. К. Уродкова, Е. С. Жаворонок

122

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Получение нанопибрилл из хитина разных источников

Е. А. Арлакова, И. В. Зубров, А. М. Бочек, Н. Н. Сапрыкина, Е. М. Ивановна, В. К. Лаврентьев, В. Е. Юдин

134

КОМПОЗИТЫ

Влияние наноразмерных частиц легированного сульфида кадмия на термические и оптические свойства полиметилметакрилата

В. П. Смагин, А. А. Исаева, С. А. Казаков

142

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование полимеризации бутадиена под действием полицентрового титанового катализатора на основе инверсного алгоритма метода Монте-Карло

В. М. Янборисов, Д. В. Стяжкин, В. З. Мингалеев, В. П. Захаров

151

УДК 541.64:547.315.2

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА–НАТТА¹

© 2023 г. И. И. Салахов^{a,*}, В. Г. Козлов^b, Л. Б. Сосновская^a,
И. Э. Нифантьев^c, П. В. Ивченко^c

^a Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
“Казанский национальный исследовательский технологический университет”,
423578 Нижнекамск, пр. Строителей, 47, Россия

^b Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук
445003 Самарская обл., Тольятти, ул. Комзина, 10, Россия

^c Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
19991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: i.i.salahov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Проанализированы публикации отечественных и зарубежных авторов, посвященные исследованиям каталитических систем Циглера–Натта на основе неодима, ванадия и титана, модифицированных хлорорганическими соединениями и используемых в синтезе полиолефинов и полидиенов. Проведен анализ патентной литературы и проанализированы основные тренды развития в области металлокомплексного катализа с использованием хлорорганических соединений. Рассмотрены преимущества и недостатки подобных каталитических систем по сравнению с классическими немодифицированными катализаторами, в которых в качестве источника хлора применяются алкил-алюминийхлориды. Авторами подробно проанализированы опубликованные данные о роли атома хлора как лиганда в активных центрах полимеризации олефинов и диенов. Выявлена и описана роль моно- и полихлорированных органических соединений в неодимовой, ванадиевой и титан-магниевого каталитических системах.

DOI: 10.31857/S2308113923700419, EDN: WZFSOL

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия полиолефины прочно заняли лидирующую позицию среди продуктов нефтехимической индустрии [1, 2], в то время как полидиены по-прежнему незаменимы в производстве резины для шинной промышленности [3, 4]. Современные технологии производства основной массы полиолефинов и каучуков основаны на использовании координационных катализаторов полимеризации. Работы Карла Циглера и Джулио Натта в 50-х годах XX века открыли новый этап в развитии индустрии полимеров [5]. В 1953 г. Карл Циглер в ходе исследования “никель-эффекта” обнаружил, что активация соединений некоторых переходных металлов алюминийалкилами приводит к образованию частиц, способных

катализировать олигомеризацию и полимеризацию этилена [6]. Вскоре после первых публикаций Циглера с сотрудниками о синтезе полиэтилена при низких температурах на катализаторах, полученных взаимодействием галогенидов титана и алюминийорганических соединений [7–9], появилась серия работ Натта с сотрудниками [10–15] по синтезу изотактического полипропилена и других полиолефинов. После публикации Циглером и Натта результатов исследований по эффективной координационной полимеризации этилена и пропилена в конце 1950-х годов ведущие нефтехимические компании активно занялись разработкой технологий, нашедших отражение в патентных заявках, описывающих каталитические процессы полимеризации изопрена, бутадиена-1,3, этилена и пропилена с использованием катализаторов Циглера–Натта [6].

¹ Работа была подготовлена для выпуска, посвященного юбилею академика Ю.Б. Монакова.



В последующие десятилетия было создано несколько поколений катализаторов и технологических процессов, организовано производство разнообразных полимерных материалов — полиэтилена высокой плотности, линейного полиэтилена низкой плотности, изотактического полипропилена, этилен-пропиленового каучука (СКЭП), этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ), *цис*- и *транс*-поли(1,3-бутадиена) и поли(1,3-изопрена) [1, 2, 4, 16–21].

С конца 1950-х годов исследования в области координационной полимеризации α -олефинов и 1,3-диенов получили широкое развитие. В нашей стране фундаментальный вклад в исследования на катализаторах и разработку катализаторов Циглера–Натта полимеризации диенов внесли работы Б.А. Долгоплюска и Ю.Б. Монакова. Одним из важных направлений исследований Ю.Б. Монакова и его научной группы — изучение полимеризации диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов [22]. Результаты этих исследований имеют фундаментальное значение для теории одно- и многоцентрового катализа полимеризации.

Процессы полимеризации диенов и олефинов в присутствии различных каталитических систем на основе Циглера–Натта, вызывают закономерный интерес из-за высокой стереоспецифичности катализаторов и направлены преимущественно на повышение стереорегулярности эластомеров, в случае полипропилена — на увеличение степени изотактичности, кристалличности и ударопрочностных показателей полимера. Актуальные исследования в области полимеризации этилена нацелены на эффективное регулирование плотности, управление молекулярно-массовыми

характеристиками и улучшение физико-механических свойств полимера.

Классические катализаторы Циглера–Натта на основе титана, ванадия и неодима для координационной полимеризации диенов и олефинов представляют собой комбинацию соединения переходного металла (ML_n), триалкилалюминия (AlR_3) и источника галогена, который добавляется отдельно или входит в состав ML_n . В ходе взаимодействия ML_n и AlR_3 происходит образование активных центров, позволяющих синтезировать стереорегулярные полимеры [23, 24]. Однако для подобных катализаторов характерны реакции восстановления металла триалкилалюминием, что приводит к понижению активности каталитической системы [23–25]. Для поддержания активности в катализаторах Циглера–Натта дополнительно используют алкилалюминийхлориды.

Одним из путей дополнительной активации катализаторов Циглера–Натта служит введение в каталитический комплекс или непосредственно в процесс полимеризации хлорсодержащих углеводородных соединений, позволяющих реактивировать катализатор. Хлорсодержащие углеводородные соединения менее пирофорны и не чувствительны к влаге и кислороду: так, например, гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК), является дешевым, малотоксичным и негорючим соединением [26]. В связи с этим с точки зрения дальнейшего совершенствования технологий получения пластмасс и каучуков модификация катализаторов Циглера–Натта является актуальной и важной задачей, так как позволяет решить вопросы улучшения качества полимеров за счет улучшения однородности, понижения их зольности (остатков каталитического комплекса), повышения безопасности производства путем использования более инертных

Таблица 1. Влияние природы галогена в составе катализаторов $\text{NdHal}_3/\text{EtOH}/\text{Et}_3\text{Al}$ на их выход и молекулярно-структурные характеристики 1,4-*цис*-полибутадиена [36, 37]

Галогенид	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Массовая доля звеньев, %		
			<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-
F	2	—	95.7	2.5	1.8
Cl	94	8.3	96.2	3.5	0.3
Br	80	11.0	96.8	2.0	1.2
I	24	14.8	96.7	2.2	1.1

компонентов и увеличения эффективности промышленных установок.

В настоящее время отсутствуют обзоры, в которых комплексно проанализирована роль хлорорганических соединений в различных типах каталитических систем. Роль хлорсодержащих соединений в каталитической полимеризации и олигомеризации олефинов и диенов до сих пор не ясна, обзор, посвященный участию $\text{M}-(\mu\text{-Cl})\text{-Al}$ комплексов в каталитических превращениях α -олефинов [27], в основном касается проблем механизма координационной полимеризации и структуры каталитических частиц, фактически рассматривая алкилалюминийхлориды в качестве единственного источника хлора. Мы полагаем, что детальный анализ научной периодики и патентной литературы за последние годы и систематизация данных по полимеризации олефинов и диенов на неодимовых, ванадиевых и титан-магниевого катализаторах (ТМК) смогут выявить основные особенности влияния хлорсодержащих углеводородных соединений на каталитическое поведение Циглер-Наттовских систем. Актуальность обзора также обусловлена тем, что в России по-прежнему широко используют титан-магневые катализаторы и другие “классические” катализаторы Циглера–Натта, поэтому изучение путей их модификации хлорсодержащих углеводородных соединений способно существенно повысить эффективность процессов получения полимеров, что важно как с научной, так и прикладной точек зрения.

Цель настоящего обзора – рассмотрение основных результатов экспериментальных исследований полимеризации олефинов и диенов под действием катализаторов Циглера–Натта, модифицированных моно- и полихлорированными органическими соединениями.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ НА ЛАНТАНОИДНЫХ (НЕОДИМОВЫХ) КАТАЛИЗАТОРАХ

Согласно классификации, предложенной Ю.Б. Монаковым с сотрудниками [22], лантано-

идсодержащие катализаторы подразделяются на три основные группы.

I. Двухкомпонентные системы. В этих катализаторах тригалогенид лантаноида (Ln) представлен в виде комплексного соединения $\text{LnHal}_3 \cdot n\text{L}$, где L – различные органические лиганды с $n \leq 3$, вторым компонентом является алюминийорганическое соединение R_3Al .

II. Трехкомпонентные системы. Лантаноидная компонента в них не содержит галоген, представляя собой комплекс Ln с карбоксилат-, фосфонат-, алколят-анионами, например $\text{Nd}(\text{OR})_3\text{-R}'_3\text{Al-R}'\text{AlCl}_2$.

III. Двухкомпонентные системы, в которых лантаноидная компонента представляет собой смешанно-лигандный комплекс, причем по меньшей мере один из лигандов является галогенид-анионом (например, $\text{R}'\text{LnHal}_2 \cdot n\text{TGF-R}_3\text{Al}$). Следует отметить, что к группе III относятся каталитические системы на основе $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{LnCl}_2$ [28–30] или $(\eta^5\text{-инденил})\text{LnCl}_2$ [31, 32] и AlR_3 , катализирующие 1,4-*цис*-полимеризацию диенов [32–35]. Показано, что металлоорганические производные лантаноидов, формирующие каталитический комплекс, должны содержать не менее двух атомов галогена. Системы с одним атомом галогена, например $\text{R}_2\text{LnHal-AlR}_3$, не катализируют полимеризацию диенов.

В полимеризации диенов наибольшую активность демонстрируют неодимсодержащие катализаторы первых двух групп.

Влияние природы галогена на эффективность катализаторов группы I изучено достаточно хорошо в полимеризации бутадиена-1,3. Фторсодержащие катализаторы дают лишь следовые количества полимера (табл. 1), конверсия мономера для катализаторов, содержащих другие галогены, при прочих равных условиях понижается в ряду Cl-Br-I , т.е. хлорсодержащие каталитические системы являются наиболее активными. Микроструктура 1,4-*цис*-полибутадиена не зависит от природы галогена в составе лантаноидного катализатора.

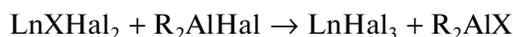
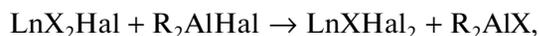
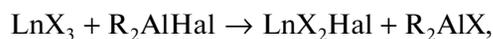
Таблица 2. Влияние доноров хлора на полимеризацию 1,3-бутадиена, катализируемую системами Nd(Versatate)₃/галоидирующий агент/*i*-Bu₂AlH [49]

Образец, №	Источник хлора	Мольное соотношение Cl : Nd	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Доля 1,4- <i>цис</i> -звеньев, %
1	Et ₃ Al ₂ Cl ₃	3.0	84	240	4.3	97
2	Et ₂ AlCl	3.0	83	220	5.0	96
3	<i>mpem</i> -BuCl	3.0	77	380	5.9	97
4	SiCl ₄	2.0	19	550	11.1	97

Примечание. Условия полимеризации: циклогексан, $T = 70^\circ\text{C}$, 60 мин, $c_{\text{бутадиен}} = 14$ мас. %, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{Nd} = 25$.

Установлено [37–40], что при варьировании природы органического лиганда изменяется степень ковалентности связей Ln–Hal, что влияет на процесс алкилирования лантаноидной компоненты и уровень активности катализатора [36, 41, 42].

Катализаторы первой и второй групп обладают одинаковой стереоспецифичностью [43]. Активность двухкомпонентных и трехкомпонентных каталитических систем зависит от природы галогена [36, 37, 43]. В каталитических системах группы II помимо лантаноидсодержащего соединения LnX₃ и триалкилалюминия (R₃Al) присутствует третий компонент, содержащий галоген. В качестве третьего компонента используют алкилалюминийгалогениды [36, 44–48], алкилти-тангалогениды [47, 48], галогениды некоторых металлов III–VI и VIII групп [44, 47, 48], галогенводородные кислоты [44–48], галогены в элементарном виде [45], алкилхлорсиланы [49–53]. Роль третьего компонента, очевидно, сводится к галоидированию лантаноида с образованием соединений, содержащих от одного до трех атомов галогена. Реакции галоидирования протекают при взаимодействии галоидирующего агента с карбоксилатами, алкоголями и другими подобными соединениями общей формулы LnX₃:

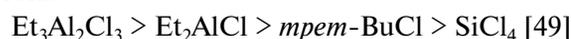


В трехкомпонентных каталитических системах формируются активные центры на основе и моно- и дигалогенсодержащих производных (LnX₂Hal, LnXHal₂), что подтверждают результаты, полученные на катализаторах группы III [43]. Активность каталитических систем группы II зависит от глубины галоидирования лантаноидной компоненты. Если идет галоидирование до стадии LnHal₃, то должны образовываться активные центры, идентичные катализаторам группы I. Действительно, в работе [54] установлено близкое значение констант скорости реакции роста для этих двух видов каталитических систем.

Был исследован широкий круг галоидирующих агентов, начиная от ионогенных галогенидов до ковалентно связанных атомов галогена [55]. Наиболее подробно изучены галогениды, включающие связи Al–Hal, C–Hal, Si–Hal и другие. Алкилалюминийгалогениды наиболее предпочтительны из-за их хорошей растворимости в углеводородных растворителях и достаточно высокой сокаталитической активности [56–59]. Примерами галоидов со связью C–Cl являются такие хлорсодержащие углеводородные соединения как *mpem*-BuCl [60, 61], CCl₄ [62, 63], CHCl₃ [64, 65] и ГХПК [66, 67]. Из кремнийсодержащих галогенидов можно выделить SiCl₄ [49, 62] и RSiCl₃ [62, 68, 69].

Компания JSR заявила об использовании хлоридов олова, метилхлорсиланов, галогенидов бериллия, галогенидов серебра, золота, магния, кальция, бария, цинка, марганца в качестве галоидирующих агентов [70–75].

Для каталитических систем группы II установлены следующие ряды активности в полимеризации бутадиена-1,3 в зависимости от источника галогена:



Общие для этих рядов – высокая активность систем, содержащих алкилалюминийхлориды (табл. 2). Выявлено, что значения ММ и M_w/M_n для алкилалюминийхлоридов ниже, для хлорсодержащих углеводородных соединений (*mpem*-BuCl) выше, а для кремнийсодержащего галоида еще выше. Содержание 1,4-*цис*-звеньев для образцов полибутадиена находится на одном уровне.

Значительная разница полимеризационной активности систем при замене галоидирующего агента позволяет заключить, что он участвует не только в процессе галоидирования атомов лантаноида, но и в формировании лигандного окружения центрального атома. Это также подтверждает характер ММР полимеров (рис. 1), полученных на лантаноидных каталитических системах, со-

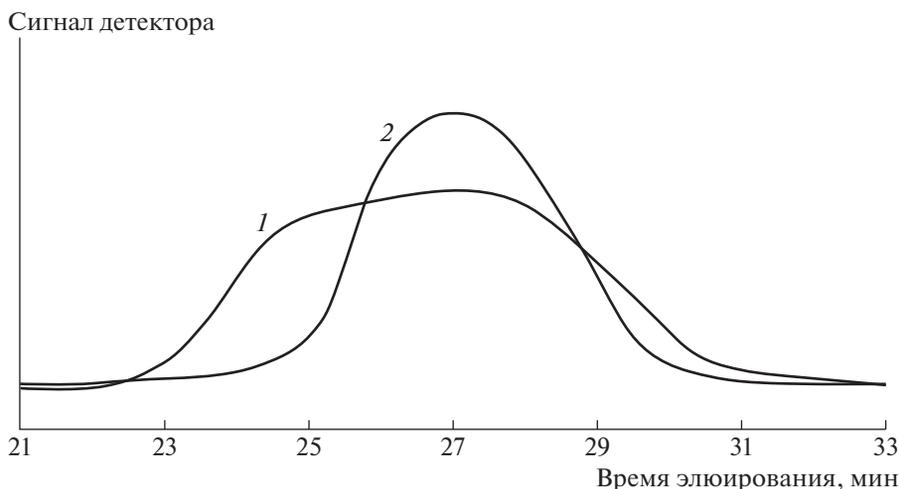


Рис. 1. Кривые ММР 1,4-*цис*-полибутадиена, полученные с использованием разных источников галогена. Каталитические системы: 1 – Nd(Versate)₃/SiCl₄/*i*-Bu₂AlH, 2 – Nd(Versate)₃/Et₂AlCl/ⁱBu₂AlH (Et₂AlCl, модифицированный трибутилфосфат) [49].

державших в качестве галоидирующих агентов соединения различной природы [49].

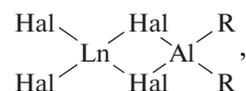
Если в качестве галоидирующего агента использовать диалкилалюминийгалогениды, то область соотношений Hal : Ln, обеспечивающих максимальную активность, практически не зависит от природы галогена (за исключением фтора) и составляет 2.0–2.5 [45, 77]. Положение максимума активности при варьировании соотношения Hal : Ln и активность лантаноидных систем зависят от природы заместителя X в LnX₃. Это связано с полнотой галоидирования соединения лантаноида, характером связи Ln–X, возможным присутствием X в качестве одного из лигандов в активном центре. Показано, что для систем на основе карбоксилатов максимальная активность достигается при соотношениях Cl : Ln = 2.0–2.5, а для алкогалатов лантаноидов – при Cl : Ln = 3 [40, 44–46, 78, 79].

В работе [80] исследована природа хлорирующего агента (хлорсилана, хлорсодержащих углеводородных соединений и алкилалюминийхлоридов) на полимеризацию бутадиена-1,3 в присутствии каталитической системы Nd(OiPr)₃/Al(*i*-Bu)₂H/хлорирующий агент (табл. 3). Показано, что значение ММ образцов ПБ изменяется в ряду Me₂SiCl₂ > > хлорсодержащие углеводородные соединения (CCl₄, *трем*-BuCl) > алкилалюминийхлориды для Cl : Nd = 2.0.

При этом для каталитических систем Nd(OiPr)₃/Al(*i*-Bu)₂H/Me₂SiCl₂ и Nd(OiPr)₃/Al(*i*-Bu)₂H/Al₂Et₃Cl₃ значения полидисперности при прочих равных условиях ниже (1.36–1.74), чем для систем с остальными хлорирующими агентами. В то же время при увеличении мольного соотношения бутадиен : Nd с 1000 до 6000 зна-

чения M_w/M_n для указанных двух систем возрастают до уровня 3.8. Следует отметить, что с этилалюминийсесквихлоридом (ЭАСХ) доля 1,4-*цис*-звеньев в обзцах ПБ оказывается выше, чем с хлорсиланами.

Большое влияние на активность трехкомпонентных каталитических систем и молекулярные характеристики полидиенов оказывает концентрация алкилалюминийгалогенида. Снижение активности катализатора при дозировках диалкилалюминийгалогенида, превышающих оптимальные, обусловлено, вероятно, образованием прочных мостиковых комплексов типа



в которых отсутствует связь L–C, обеспечивающая полимеризацию. Таким образом, R₂AlHal может в определенных условиях проявлять себя как ингибитор [43].

Учитывая представления, сформулированные при изучении реакций галоидирующего агента в трехкомпонентных каталитических системах группы II [43, 56, 81–83], с увеличением соотношения хлорсодержащего соединения и металлокомплекса группы II можно предположить образование комплексов Nd–Al

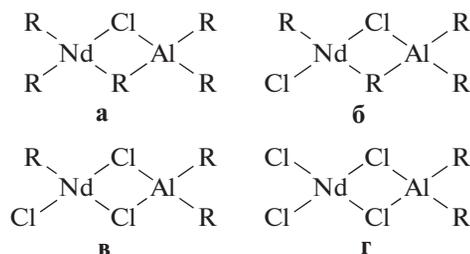


Таблица 3. Влияние доноров хлора на полимеризацию 1,3-бутадиена, катализируемую системами Nd(OiPr)₃/Al(*i*-Bu)₂H/Cl [80]

Образец, №	Источник хлора	Мольное соотношение Cl : Nd	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Хлорсилан					
1	Me ₂ SiCl ₂	2.0	99.3	7.49	1.36
		3.0	100	7.37	1.54**
		3.0*	68.2	114	3.82
Хлорорганические соединения					
2	CCl ₄	2.0	95.0	6.68	3.67
		3.0	99.6	7.27	4.39
3	<i>mpem</i> -BuCl	2.0	97.6	6.44	3.24
		3.0	97.8	6.39	5.54
Алкилалюминийхлориды					
4	Al(<i>i</i> -Bu) ₂ Cl	2.0	95.8	5.99	3.04
		3.0	96.4	5.69	3.59
5	AlEt ₂ Cl	2.0	94.9	5.82	3.36
		3.0	97.4	5.62	3.70
6	AlEtCl ₂	2.0	94.8	5.63	2.56
		3.0	100	6.45	4.25
7	Al ₂ Et ₃ Cl ₃	2.0	95.3	5.65	1.74***
		3.0	96.6	4.87	2.43
		2.0*	66.6	59.0	3.82

Примечание. Условия полимеризации: в толуоле при 50°C в течение 5 ч, $c_{\text{бутадиен}} = 1.85$ моль/л, $c_{\text{бутадиен}}/c_{\text{Nd}} = 1000$ (моль/моль), Al/Nd = 20.

* Мольное соотношение $c_{\text{бутадиен}} : c_{\text{Nd}} = 6000$.

** Доля 1,4-*цис*-звеньев 71.7% и *** 80.2%.

В трехкомпонентных каталитических системах для эффективного ведения полимеризации необходимо достижение определенного донорно-акцепторного равновесия, которое регулируется введением атомов хлора в систему [84]. По данным работ [85, 86] комплексы типа R₂NdCl–R₃Al (а) менее активны по сравнению с комплексами типа RNdCl₂–R₃Al (б). В первом случае, по всей видимости, равновесие не достигается по причине недостатка анионов хлора, что приводит к понижению реакционной способности центров. Кроме того, на центрах первого комплекса возможен одновременный рост двух полимерных цепочек (по двум связям R–Nd) и можно предположить, что их пониженная реакционная способность по сравнению с центрами типа RNdCl₂–R₃Al (б) связана со стерическими затруднениями [86].

Согласно литературным данным [22, 56, 58, 87–89] обладают более высокой реакционной способностью комплексы RNdCl₂–R₃Al (б) и RNdCl₂–R₂AlCl (в). Это подтверждают положения

максимума активности катализатора при мольных соотношениях Cl : Nd = 2–3 (табл. 4) [90].

Комплекс г, по-видимому, неактивен в полимеризации, или, по меньшей мере, имеет существенно более низкую реакционную способность по сравнению с комплексами а–в, что обусловлено отсутствием связи Nd–R обеспечивающей процесс полимеризации в мостиковом комплексе г [43]. Подтверждением может служить уменьшение скорости процесса и доли активных центров при Cl : Nd = 4.0 (табл. 4).

Необходимо отметить, что при варьировании соотношения Cl : Nd в каталитической системе Nd(OCOC₉H₁₉)₃–*i*-Bu₂AlH–ГХПК изменение скорости процесса связано не только с изменяющейся долей активных центров при различной дозировке ГХПК, но и с различающимися константами скорости реакции роста цепи (табл. 4). Изменение k_p свидетельствует о формировании активных центров различной реакционной способности, что, вполне возможно, связано с разным лигандным окружением атома неодима в активном центре полимеризации. Вероятно, всегда

Таблица 4. Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 при разном мольном соотношении Cl : Nd, в присутствии каталитической системы Nd(OCOC₉H₁₉)₃/*i*-Bu₂AlH/ГХПК [90]

Мольное соотношение Cl : Nd	Скорость полимеризации w_p , моль/л мин	Константа скорости роста k_p , л/моль мин	Доля активных центров γ_a , %
1.5	0.13	2100	32
2.0	0.18	2900	32
2.4	0.25	3500	36
3.0	0.25	4800	27
4.0	0.16	4800	17

Примечание. Здесь и в табл. 6 условия полимеризации: 60°C; *i*-Bu₂AlH : Nd = 20; $c_M = 1.4$ моль/л; $c_{кат} = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л; *n*-гексан.

происходит формирование нескольких типов активных центров, показанных выше, и при изменении Cl : Nd в каталитической системе меняется соотношение концентрации различных типов активных центров. Это выражается изменением кажущейся константы скорости реакции роста цепи.

Использование RAlCl₂ вместо R₂AlCl не приводит к изменению зависимости активности системы от соотношения Cl : Ln [78]. Галоидирующий агент оказывает заметное влияние на ММР полидиенов. Увеличение соотношения кислота Льюиса : соединение лантана от 0.8 до 1.4 приводит к уширению ММР и переходу от унимодального распределения к бимодальному [57]. Формирование бимодального ММР для 1,4-*цис*-ПБ с ростом соотношения Cl : Nd с 1.5 до 4.0 также подтверждают результаты, полученные в работах [90, 91].

Исследование каталитической системы Nd(OCOC₉H₁₉)₃-*i*-Bu₂AlH—галоидирующий агент в полимеризации бутадиена-1,3 позволило установить, что при замене хлорсодержащего компонента Et₃Al₂Cl₃ на ГХПК изменений в характере конверсионных зависимостей нет (табл. 5), но при Cl : Nd = 2.0–2.4 использование Et₃Al₂Cl₃ вызывает некоторое повышение скорости полимеризации (рис. 2). При увеличении соотношения Cl : Nd до 3.0 для системы на основе Et₃Al₂Cl₃ наблюдается снижение скорости полимеризации, в то время как для системы Nd(OCOC₉H₁₉)₃ – *i*-Bu₂AlH—ГХПК скорость остается стабильной и высокой в интервале Cl : Nd от 2.4 до 3.0.

На основании полученных кинетических параметров процесса полимеризации бутадиена-1,3 (табл. 6) можно сделать вывод, что при формировании каталитических систем Nd(OCOC₉H₁₉)₃-*i*-Bu₂AlH—ГХПК и Nd(OCOC₉H₁₉)₃-*i*-Bu₂AlH – Et₃Al₂Cl₃ образуются активные центры с различной реакционной способностью, что подтверждает изменение величины k_p . Кроме того, изменяется и вероятность ограничения роста цепи. Для систем с ГХПК вероятность передачи цепи

как на алюминийорганическое соединение (k_o^{Al}/k_p), так и на мономер (k_o^M/k_p) ниже, чем для систем с Et₃Al₂Cl₃. Для лантаноидных каталитических систем передача цепи на мономер и алюминийорганическое соединение являются основными реакциями ограничения роста цепи [22, 43], следовательно, системы, содержащие ГХПК позволяют получать полимер с более высокой ММ. Этот факт позволяет сделать заключение, что ГХПК не полностью удаляется из координационной сферы Nd³⁺ после реакции хлорирования и входит в состав активного центра полимеризации и, таким

Таблица 5. Значения конверсии, средних молекулярных масс и полидисперсности образцов 1,4-*цис*-полибутадиена, полученных в присутствии разных хлорирующих агентов [91]

Образец, №	Время, мин	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Nd(OCOC ₉ H ₁₉) ₃ / <i>i</i> -Bu ₂ AlH Et ₃ Al ₂ Cl ₃				
1	0.25	5	244	5.7
2	0.50	9	281	4.8
3	0.75	15	300	4.0
4	5	43	326	3.8
5	10	55	329	3.7
6	30	79	385	3.5
7	60	92	410	3.4
Nd(OCOC ₉ H ₁₉) ₃ / <i>i</i> -Bu ₂ AlH ГХПК				
8	0.25	4	230	5.9
9	0.50	9	265	4.9
10	0.75	14	271	3.9
11	5	37	283	3.4
12	10	48	314	3.2
13	30	72	398	2.8
14	60	85	422	2.8

Таблица 6. Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 на каталитической системе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ /галогенирующий агент [91].

Галогенирующий агент	Скорость полимеризации w_p , моль/л · мин	Константа скорости роста k_p , л/моль · мин	Константа передачи цепи, моль/л · мин		Доля активных центров, %
			на алюминий k_o^{Al}	на мономер k_o^{M}	
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	0.27	4200	2.0	0.017	33
ГХПК	0.25	3500	1.2	0.012	36

образом, влияет на реакционную способность каталитической системы.

Установлено, что с повышением концентрации хлорсодержащих углеводородных соединений возрастают средние ММ (рис. 3). При этом наиболее интенсивный рост отмечен на начальном этапе полимеризации (до 10%), далее с увеличением конверсии средние ММ повышаются монотонно. В то же время наиболее широкое ММР полибутадиена характерно на начальных участках полимеризации, а увеличение степени превращения мономера вызывает существенное сужение полидисперсности.

Увеличение концентрации ГХПК в реакционной системе приводит к росту стереоспецифичности катализатора (рис. 4) – подобные закономерности наблюдаются и для других хлорорганических соединений [79, 92]. Так, содержание *цис*-

1,4-звеньев в полибутадиене возрастает с 96 до 98.1%, а доля *транс*-1,4-звеньев соответственно уменьшается.

Одной из важных молекулярных характеристик полимера, определяющей его физико-механические показатели, является наличие разветвленности в макромолекулярных цепях. Фактор разветвленности g – это отношение гидродинамического параметра разветвленного и неразветвленного образцов полимера при одинаковом значении их молекулярной массы. Отклонение g -фактора от единицы свидетельствует о наличии разветвленных макромолекул. Известно, что для неодимовых каталитических систем не характерно наличие разветвленной структуры в ПБ, как это присуще для кобальтовых и никелевых катализаторов. Однако для исследуемой каталитической системы $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3-i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ –ГХПК было обнаружено присутствие разветвленных макромолекул [26, 90].

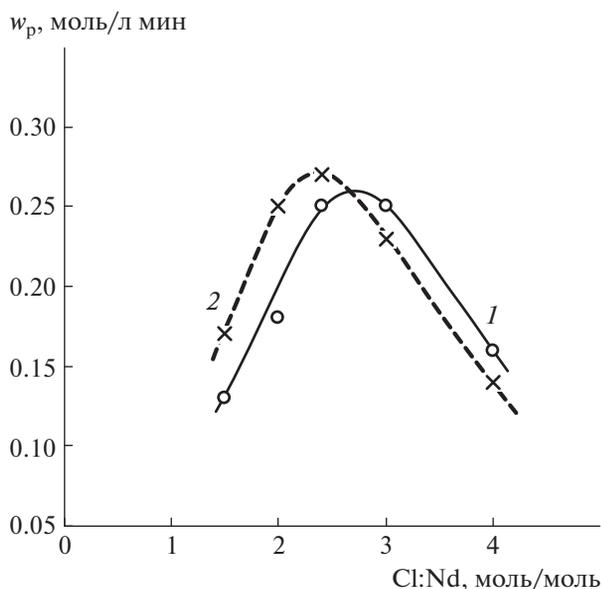


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации w_p от мольного соотношения $\text{Cl}:\text{Nd}$ в интервале 1.5–4.0 при полимеризации на каталитической системе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ – хлорирующий агент ГХПК (1) и $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (2) [91]. Условия полимеризации: $T = 60^\circ\text{C}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}:\text{Nd} = 20$, $c_M = 1.4$ моль/л, $c_{\text{кат}} = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л, n -гексан.

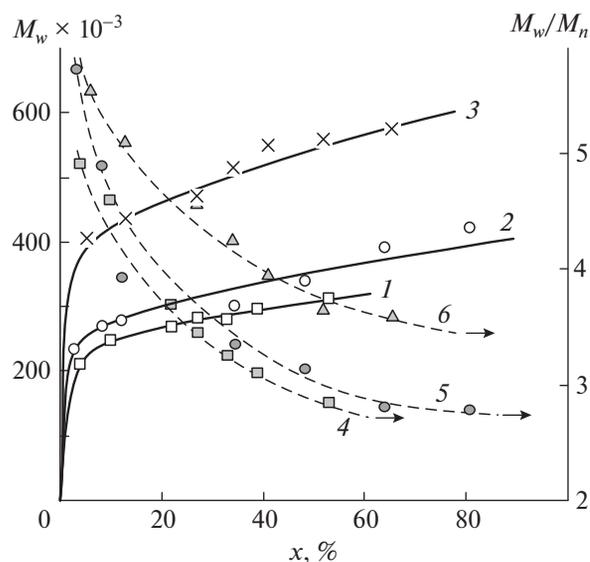


Рис. 3. Зависимость M_w (1–3) и M_w/M_n (4–6) от конверсии мономера x при мольном соотношении $\text{Cl}:\text{Nd} = 1.5$ (1, 4), 2.4 (2, 5) и 4.0 (3, 6) в каталитическом комплексе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ /ГХПК. Условия указаны в табл. 4.

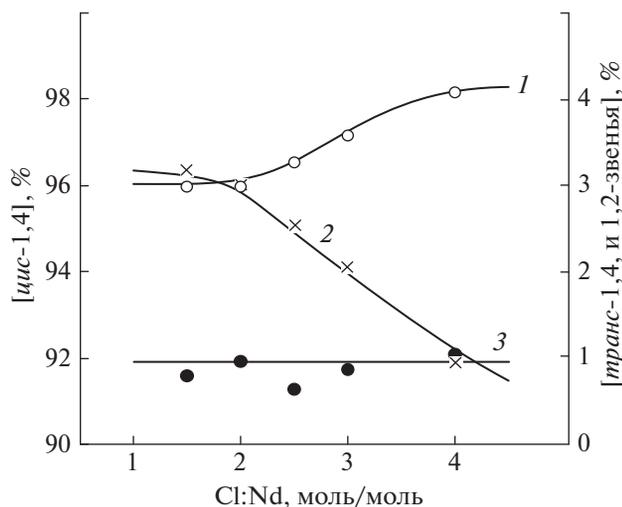


Рис. 4. Зависимость микроструктуры полибутадиена от мольного соотношения Cl : Nd в каталитическом комплексе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{ГХПК}$. 1 — цис-1,4-звенья, 2 — транс-1,4-звенья, 3 — 1,2-звенья. Условия указаны в табл. 4.

На рис. 5 приведены значения фактора ветвленности g для ПБ, полученного при различном содержании ГХПК в системе в начальный период полимеризации и при глубоких степенях превращения мономера. Как видно, имеется явная тенденция к появлению разветвленных макромолекул в ПБ при малых значениях конверсий мономера. Эта тенденция усиливается с увеличением мольного соотношения Cl : Nd. Полимеры, полученные при глубоких конверсиях, практически не содержат разветвленных макромолекул и только при соотношении Cl : Nd = 4.0 можно отметить некоторую разветвленность макромолекул в области высокомолекулярных фракций (рис. 6). Если сопоставить данные по разветвленности с кривыми ММР для соответствующих образцов, можно видеть, что разветвленность характерна для образцов, включающих достаточно высокое количество высокомолекулярной фракции (рис. 6).

По мере роста конверсии доля высокомолекулярной фракции уменьшается и соответственно понижается доля разветвленных молекул. Вероятно, с этим связано отсутствие ветвленности на конечных этапах полимеризации. И только при соотношении Cl : Nd = 4.0, где доля высокомолекулярной фракции достаточно большая даже при высоких конверсиях, можно наблюдать ветвленность и при конверсии 60–70%. Появление разветвленности на исследованной каталитической системе связано с наличием реакций передачи на полимерную цепь. Появление разветвленных макромолекул на начальных стадиях полимеризации, когда содержание макромолекул в системе еще сравнительно небольшое, явление весьма необычное. Вероятность передачи на полимер как

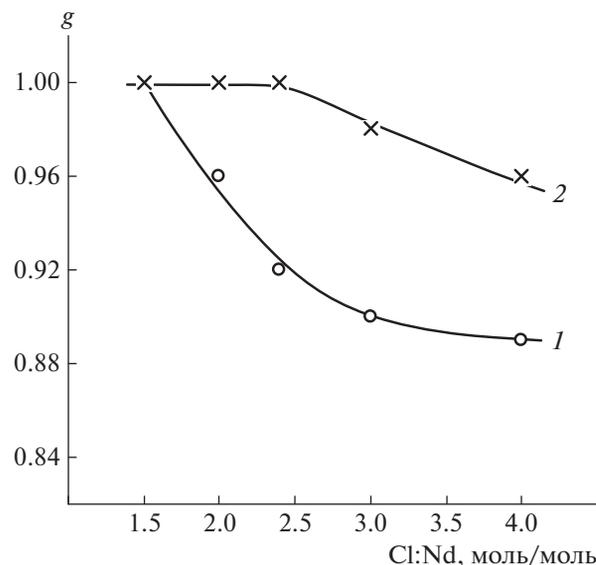


Рис. 5. Зависимость фактора разветвленности g от мольного соотношения Cl : Nd в каталитическом комплексе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{ГХПК}$. 1 — начальный этап полимеризации ($x = 4\text{--}9\%$), 2 — $x > 60\%$. Условия указаны в табл. 4.

правило возрастает при глубоких конверсиях мономера. Если принять возможность участия в полимеризации на рассматриваемых каталитических системах активных центров различной реакционной способности, а следовательно, и с различной вероятностью ограничения роста цепи, то исходя из вида ММР (рис. 6), на начальном этапе процесса формируется значительная доля центров с низкой вероятностью ограничения роста материальной цепи. Именно они ответственны за формирование наиболее высокомолекулярных фракций при малых конверсиях и, как показывает значение фактора ветвленности ($g \leq 1$, рис. 6), эти центры имеют склонность к реакциям передачи цепи на полимерную цепь. В ходе процесса полимеризации изменяется состав полимеризационной системы и, как показывает вид ММР, меняется и распределение по активности центров полимеризации или распределение активных центров по вероятности ограничения роста цепи (это взаимосвязанные понятия). Доля высокомолекулярной фракции, полученной в начале процесса, становится мала, и присутствие разветвленных макромолекул не определяется гидродинамическими методами. Предполагаемые изменения в составе активных центров наиболее вероятно связать с изменением лигандного окружения у центрального атома или с процессами сольватации [93].

Таким образом, для всех рассмотренных лантаноидных каталитических систем роль галоидирующего агента сводится не только к функции

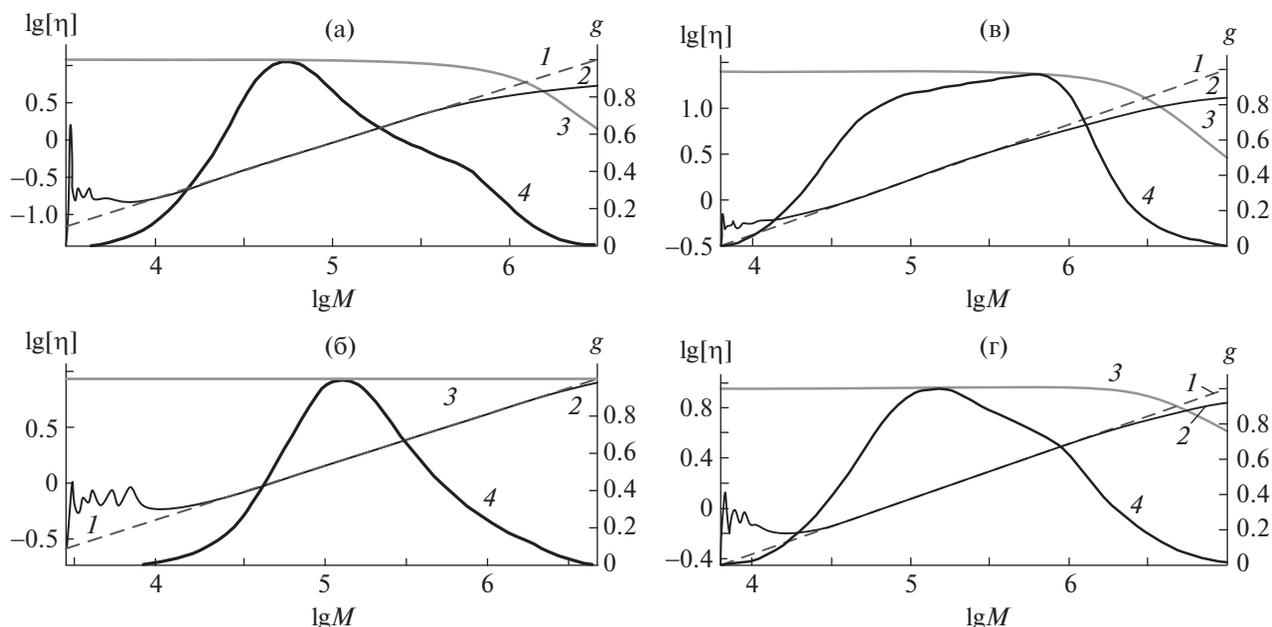


Рис. 6. Логарифмические зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 2) и фактора разветвленности g (3) от молекулярной массы; 4 – кривая ММР полибутадиена, полученная при $Cl : Nd = 2.0$ (а, б) и 4.0 (в, г). Конверсия мономера 5 (а, в) и 74% (б, г). 1 – расчет, 2 – эксперимент. Условия указаны в табл. 4.

образования связи $Ln-Hal$, необходимой для проявления координирующей и каталитической активности связью $Ln-C$ в каталитическом комплексе; наличие галоидирующего агента определяет параметры этих связей за счет его присутствия в координационной сфере каталитического комплекса. Алкилалюминийхлориды являются эффективными галоидирующими агентами в трехкомпонентных неодимовых системах и позволяют синтезировать ПБ с высоким выходом и содержанием 1,4-*цис*-звеньев, но пониженной ММ, чем с хлорсодержащими соединениями. Последние также демонстрируют высокие каталитические свойства (активность и стереоспецифичность) при полимеризации 1,3-бутадиена, а образующийся ПБ характеризуется повышенной ММ и, в случае ГХПК, появляется разветвленность в полимере. При использовании ГХПК взамен ЭАСХ на неодимовых каталитических системах при синтезе ПБ наблюдаются сужение ММР, что обычно положительно отражается на физико-механических и эксплуатационных характеристиках полимеров и вулканизатов на их основе [94].

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Полимеризация олефинов с использованием катализаторов Циглера–Натта (комплексных соединений ванадия) ранее рассматривали в обзор

рах [95–101], где основное внимание уделено различным вариантам соединений на основе ванадия, в том числе, металлоценам. Показано, что в отличие от катализаторов на основе титана и циркония многие ванадийсодержащие катализаторы активируются R_2AlCl или $AlCl_2$; использование R_3Al и метилалюмоксана менее эффективно. Важное значение связи $V-(\mu-Cl)-Al$ в каталитических процессах обсуждено в обзоре [27]. Катализаторы на основе ванадия зачастую уступают титан-магниево катализаторам и комплексам металлов VI группы по активности, однако они обладают рядом преимуществ. Так, в случае сополимеризации этилена с пропиленом они обеспечивают более высокое включение сомономера; они эффективны в тройной сополимеризации этилен-пропилен-диен [99].

Особенностью каталитических систем на основе ванадия является восстановление ванадия алкилами алюминия в ходе процесса до степени окисления +2, которая неактивна в полимеризации. В результате происходит падение каталитической активности вплоть до полной остановки процесса [102–106]. Один из способов решения этой проблемы – модификация ванадиевых катализаторов окислителями, способствующими реактивации активных центров в полимеризационной системе [103, 105–107]. В том случае, когда окислитель вводят в систему с компонентами катализатора, с мономером или углеводородным растворителем, скорость полимеризации в отли-

чие от процесса в отсутствие окислителя продолжительное время сохраняется постоянной. Помимо этого полимеризация на промотированных окислителями системах вызывает повышение эффективности катализатора. По мнению многих авторов [102, 103, 105, 106, 108], данные эффекты обусловлены регенерацией активных центров катализатора в результате окисления неактивных или малоактивных при (со)полимеризации низковалентного ванадия или понижением скорости восстановительных процессов в реакционной системе. Например, добавка гексахлорциклопентадиена окисляет двухвалентный ванадий в трехвалентное состояние (рис. 7) [109].

С целью совершенствования ванадиевых катализаторов (со)полимеризации олефинов опробованы различные модификаторы, в том числе хлорсодержащие соединения. Например, в работе [110] исследованы гексахлорциклопентадиен, гексахлорацетон, гексахлорпропилен и сложные эфиры трихлоруксусной кислоты при полимеризации этилена в присутствии ванадиевых прекатализаторов и алкилалюминийхлоридов. Влияние различных галоидных углеводородов (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_3CCl_3 , CF_3CCl_3) на активацию в полимеризацию этилена при высоких температурах и соотношениях галоген : $V = 30-300$ в присутствии ванадиевых катализаторов исследовали в работе [105]. Было показано, что на каталитической системе $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3$ /триэтилалюминий или тригексилалюминий активность существенно возрастает с увеличением числа атомов галогена при одинаковом количестве атомов углерода: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$ (табл. 7).

При этом количество V^{III} , образующегося в присутствии различных хлорорганических соединений, увеличивается в том же порядке, что и активность полимеризации; это подтверждает

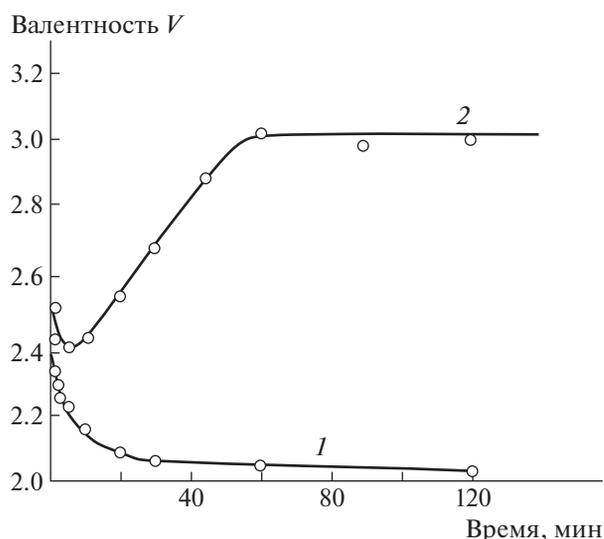


Рис. 7. Зависимость валентности ванадия от времени в системах $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_2$ (1) и $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{—гексахлорциклопентадиен}$ (2) [109].

предположение, что два указанных процесса связаны. Уровень ММ и ММР образцов ПЭ существенно не изменяются, стоит лишь отметить некоторое изменение M_n через оптимум и расширение полидисперности при высоком содержании CCl_4 (табл. 8).

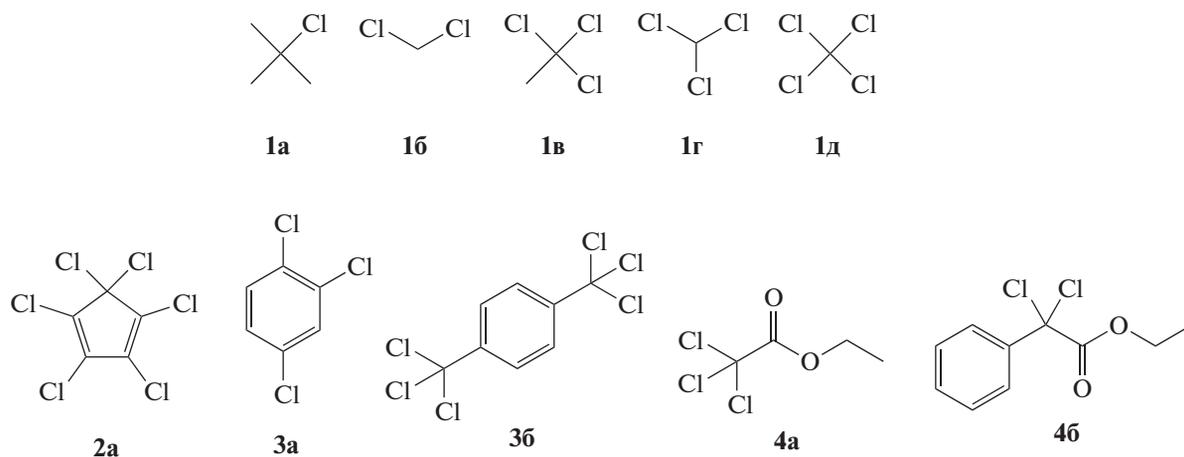
Авторы [104] изучали влияние сомономеров на сополимеризацию этилена с α -олефинами, при этом для поддержания активности катализатора на основе $\text{VCl}_4(\text{ТГФ})/\text{SiO}_2$ в качестве промотора использовали CHCl_3 .

Ниже представлены наиболее изученные хлорорганические соединения при полимеризации на $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ [104–106, 109, 112–114].

Таблица 7. Влияние добавок хлорорганических соединений к ванадиевым катализаторам на их активность при полимеризации этилена и на изменения степени окисления VCl_2 (при 80°C) [105]

Образец, №	Хлорорганическое соединение	Активность для $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3/\text{ТЭА}$, кг ПЭ/г V	Активность для $\text{VCl}_3/\text{ТГА}$, кг ПЭ/г V	Доля V III, %
1	Без промотора	1.4	0.9	0
2	CH_2Cl_2	4.6	1.8	31
3	CHCl_3	11.7	2.3	77
4	CCl_4	14.8	4.5	100

Примечание. Условия полимеризации: 160°C , давление 5 бар, продолжительность полимеризации 1 мин, $\text{Al} : \text{V} = 10$, хлорорганическое соединение : $V = 30$. ТЭА – триэтилалюминий, ТГА – тригексилалюминий.



В работе [109] показано, что введение в систему гексахлорциклопентадиена (соединение 2a) после потери активности каталитической системой $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ при сополимеризации этилена с пропиленом вызывает возобновление процесса. Молекулярная масса сополимеров непрерывно понижается с увеличением соотношения гексахлорциклопентадиен : V, что свидетельствует об участии окислителя в процессах обрыва цепи. ММР сополимера, полученного на модифицированной гексахлорциклопентадиеном системе $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ остается таким же, как и у сополимера, синтезированного на неактивированных катализаторах [102]. Схожие закономерности для молекулярных характеристик наблюдаются и для систем, содержащих ди(хлорсульфонил)-2,4-тиофен и дихлорфенилфосфин, но активирующее действие этих добавок почти в два раза превышает активирующее действие гексахлорциклопентадиена. Модифицирование систем, включающих VOCl_3 , VCl_4 , упомянутыми окислителями позволяет в 4–5 раз повысить интегральный выход продуктов полимеризации [111].

Г.Н. Zohuri и соавторами [112] изучали сополимеризацию этилена с пропиленом и терполимеризацию этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена с использованием каталитической

Таблица 8. Влияние мольного соотношения CCl_4 : V на молекулярные характеристики образцов ПЭ [105] (катализатор $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3/\text{TGA}$; давление 5 бар, продолжительность полимеризации 1 мин)

Мольное соотношение CCl_4 : V	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	423	143	3.0
50	460	170	2.7
100	394	125	3.2
250	415	102	4.0

системы на основе $\text{VCl}_4\text{--}i\text{-Bu}_3\text{Al}$ и в присутствии промоторов CHCl_3 и CCl_4 . Продемонстрировано, что CHCl_3 как промотор увеличивает активность сополимеризации при синтезе СКЭПТ в 2.5 раза, а CCl_4 оказывает незначительное влияние на процесс. Авторы работы связывают эти различия с тем, что радикал CHCl_2^\bullet более стабилен по сравнению с CCl_3^\bullet , и в данном случае хлороформ, обладая более подвижным атомом хлора, легче освобождается от него, чем CCl_4 .

Авторы работы [108] указали, что галогенированные сложные эфиры высокоэффективны в производстве СКЭПТ. Ранее G. Evens [113] запатентовал целый класс подобных соединений. В работе [106] показано, что использование в системе $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ такого флорорганического соединения, как этилдихлорфенилацетат (соединение 4б), позволяет в несколько раз повысить активность каталитической системы. При этом отмечено, что каталитическая система без промотора и без водорода формирует сополимер с бимодальными ММР, предполагая двухцентровое поведение катализатора [106, 108, 114]. Добавление промотора катализатора вызывает повышение производительности катализатора на порядок и понижает долю высокомолекулярной фракции в ММР сополимера. Введение водорода также предотвращает формирование бимодального ММР, независимо от присутствия промотора. Точно так же G. Evens с соавторами [115] при описании эффектов влияния галоидоуглеводородных промоторов на сополимеризацию этилена и пропилена наблюдали сильную зависимость ММ от промотора и бимодальное ММР в его отсутствие.

В работе [116] приведены данные по сополимеризации этилена с пропиленом на каталитической системе $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ с промотором этилтрихлорацетатом (табл. 9). Самая высокая активность была получена при соотношении этилтрихлорацетат : V = 10 во всех случаях, а даль-

Таблица 9. Данные по сополимеризации этилена и пропилена на каталитической системе $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, модифицированной с промотором ЭТХА [116]

Мольное соотношение ЭТХА : V	Активность, кг сополимера/моль V ч бар	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Содержание пропиленовых звеньев, мол. %
0	18.6	19.5	5.69	25
5	38.4	10.3	7.25	29
10	64.0	6.4	7.69	33
20	61.2	2.2	5.46	40

Примечание. Условия полимеризации: гексан, 30°C, время – 30 мин; Al : V = 40, давление 1 атм.

нейшее увеличение содержания ЭТХА привело к незначительному снижению активности. Кроме того, молекулярный вес полученных полимеров уменьшился с увеличением соотношения этилтрихлорацетат : V. Такой результат может быть связан с более высокой концентрацией активных частиц, образованных в присутствии реактиватора. Более того, система с VOCl_3 позволяет получить сополимеры с более широким молекулярно-массовым распределением (5.46–7.69). Между тем, присутствие этилтрихлорацетата также влияло на включение звеньев пропилена в образующиеся сополимеры. Увеличение соотношения этилтрихлорацетат : V привело к росту содержания звеньев пропилена.

Результаты сравнительных исследований сополимеризации этилена с пропиленом на каталитических системах типа $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ с хлорорганическими соединениями имеет единичный характер, и обобщенных сравнительных зависимостей по активности для указанных выше промоторов в литературе приведено мало. В связи с этим в работе [117] нами проведено сравнительное изучение сополимеризации этилена и пропилена в присутствии каталитической системы $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, модифицированной хлорсодержащими соединениями с различными типами углеводородного каркаса и количеством атомов хлора в молекуле от 1 до 6 (соединения 1а, 2а, 3а, 3б, 4а): алифатический *трет*-BuCl, циклический гексахлорциклопентадиен, ароматические – 1,2,4-трихлорбензол и ГХПК (соединение 3б), а также галогенированный сложный эфир – этилтрихлорацетат, при этом мольное соотношение Cl : V варьировали от 4 до 10. Показано, что выход этилен-пропиленового сополимера определяется химической природой хлорорганического соединения (рис. 8).

В целом для каталитической системы $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ /хлорорганическое соединение установлены следующие ряды активности в зависимости от источника хлора:

Этилтрихлорацетат \geq ГХПК $>$ 1,2,4-трихлорбензол $>$ гексахлорциклопентадиен $>$ *трет*-BuCl $>$ без промотора [117].

Видно, что наличие в промоторе (этилтрихлорацетат и ГХПК) трех атомов хлора при атоме углерода ($-\text{CCl}_3$) может быть благоприятным фактором для активации ванадиевого катализатора. С другой стороны, ГХПК содержит две группы $-\text{CCl}_3$, а этилтрихлорацетат – одну. В данном случае более важно присутствие сложноэфирной группы ($-\text{COOR}$), которая в большей степени способствует окислению двухвалентного ванадия (или активации катализатора), чем присутствие ароматического кольца в ГХПК. Трихлорбензол имеет значительно меньшую активность как промотор. Наличие трех атомов хлора, связанных непосредственно с ароматическим кольцом – явно менее эффективная комбинация,

Вывод полимера (кг СКЭП/г V)

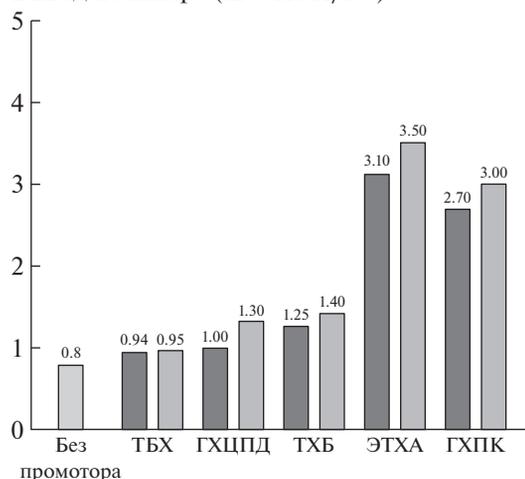


Рис. 8. Уровни активности каталитической системы $\text{VOCl}_3-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, модифицированной различными хлорсодержащими соединениями. Условия сополимеризации: 30°C, давление 0.6 МПа, время 60 мин; содержание H_2 в газовой фазе 0.005 об. %, мольное соотношение Al : V = 50. Мольное соотношение Cl : V = 4 (темные столбцы) и 10 (светлые). ТХБ – трихлорбензол, ГХЦПД – гексахлорциклопентадиен.

Таблица 10. Кинетические константы элементарных реакций процесса сополимеризации этилена и пропилена (при мольном соотношении ГХПК/ $\text{VOCl}_3 = 4$), рассчитанных по методу Файнмана–Росса [119] (условия указаны в подписи к рис. 12)

Каталитическая система	Константа скорости инициирования с участием этилена $k_i (\pm 0.04)$, л/моль с	Константа скорости реакции дезактивации центров сополимеризации $k_o (\pm 0.0006)$, с ⁻¹	Константы скоростей реакций роста цепи*, л/моль с			
			$k_{11} \pm 450$	$k_{12} \pm 11$	$k_{22} \pm 1$	$k_{21} \pm 12$
$\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$	0.24	0.0243	2150	76	7	91
$\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{ГХПК}$	0.54	0.0100	4550	231	26	410

*1 – этилен, 2 – пропилен.

чем две трихлоруглеродных группы в *para*-положении у ГХПК. Следует отметить, что заявляемый van Doremale с сотрудниками этилди-хлорфенилацетат, содержащий в своей структуре комбинацию ароматического кольца, группы $-\text{CCl}_2$ и сложноэфирной группы $-\text{COOR}$, которая сочетает в себе элементы как ГХПК, так и этилтрихлорацетат, также является эффективным промотором.

Присутствие в молекуле гексахлорциклопентадиена шести атомов хлора несколько ускоряет процесс (соединение 2а), но в значительно меньшей степени, чем содержащий также шесть атомов хлора ГХПК (рис. 8). В работе [16] показано, что оптимум активности при сополимеризации этилена с пропиленом для системы $\text{VOCl}_3-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ –гексахлорциклопентадиена к ванадию в интервале 60–100. Это соотношение значительно выше, чем при использовании ГХПК. Трихлорбензол практически не оказывает активирующего действия на процесс сополимеризации этилена и пропилена на $\text{VOCl}_3-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Таким образом, ГХПК проявляет себя эффективно как промотор и по сравнению с другими исследованными хлорорганическими соединениями ближе по силе активации к этилтрихлорацетату.

Учитывая тот факт, что этилтрихлорацетат как активатор достаточно хорошо изучен [103, 116, 118], а ГХПК нет, были исследованы его некоторые особенности и преимущества. С увеличением мольного соотношения $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6 : \text{VOCl}_3$ выше пяти окраска образующегося сополимера меняется от белой до светло-фиолетовой. Изменение цвета сополимера, наиболее вероятно, связано с окислением ванадия под действием ГХПК. Известно, что ион V^{+4} имеет темно-голубую окраску, а V^{+5} красно-желтую. Смесь двух указанных ионов вполне может давать фиолетовый оттенок. При мольном соотношении $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6 : \text{VOCl}_3 = 4$ сополимер не окрашивается, поэтому дальнейшие ис-

следования проводили при соотношении, равном четырем, оптимальным с точки зрения, как активности катализатора, так и цветности сополимера [117].

Расчет кинетических параметров процесса сополимеризации этилена и пропилена на каталитических системах $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ и $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{ГХПК}$ показал (табл. 10), что добавление этого промотора в реакционную систему приводит к явному увеличению k_i , констант скоростей роста и понижению константы реакции дезактивации центров полимеризации.

Изменение констант скоростей роста цепи свидетельствует о том, что повышение активности системы связано не просто с изменением числа активных центров, а свидетельствует о различной химической природе активных центров в присутствии и отсутствии промотора (ГХПК) при использовании системы $\text{VOCl}_3-\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. Следует отметить, что при этом разница в величинах констант реакций инициирования и роста цепи практически сохраняется. Введение ГХПК в систему увеличивает соотношение $(k_{22} + k_{12}) / (k_{11} + k_{21})$ с 0.037 до 0.052, т.е. вероятность присоединения пропилена к растущему концу полимерной цепи возрастает практически в полтора раза, что должно приводить к обогащению сополимера вторым мономером. Это подтверждено при анализе полимера, где доля пропиленовых звеньев в сополимере увеличилась с 29 до 33 и 40% (при соотношении ГХПК : $\text{VOCl}_3 = 0, 4$ и 10 соответственно). Полученные в работе результаты по кинетическим константам близки к значениям кинетических данных, установленных ранее на подобной системе [120, 121].

Данные в табл. 11 показывают, что к повышению выхода полимера при прочих равных условиях приводит увеличение мольного соотношения ГХПК : VOCl_3 от 0 до 6. В отсутствие ГХПК выход сополимера составляет 0.8 кг СКЭП/г V, а при мольном соотношении ГХПК : $\text{VOCl}_3 = 6$ наблюдается максимальный выход – 3.3 кг СКЭП/г V.

Таблица 11. Влияние мольного соотношения ГХПК : VOCl_3 на выход и характеристики сополимера этилена с пропиленом

Образец, №	Мольное соотношение ГХПК : VOCl_3	Выход сополимера, кг/г V	M_w	M_w/M_n	Содержание пропиленовых звеньев, мас. %	Степень кристалличности, %	T_c , °C	Цвет полимера
1	0	0.8	172	1.8	29	13.2	-48	Белый
2	0.5	0.9	—	—	29	—	—	«
3	1	1.0	198	2.8	29	—	—	«
4	4	2.7	217	3.0	33	11.8	-51	«
5	4*	1.9	—	—	30	—	—	«
	5	3.0	250	3.0	34	—	—	Белый с сиреневым оттенком
6	6	3.3	264	2.9	36	—	—	Белый с фиолетовым оттенком
7	10	3.1	—	—	40	9.2	-57	Желтый с фиолетовым оттенком
8	15	2.9	—	—	—	—	—	То же

Примечание. Условия сополимеризации: 30°C, $P = 0.6$ МПа, время 60 мин, мольное соотношение Al : V = 50.

* Третий сомономер 5 мас. % этилиденнорборнена.

Дальнейшее увеличение соотношения ГХПК : VOCl_3 до 10 и 15 не вызывает существенного изменения выхода полимера (табл. 11). Введение третьего сомономера этилиденнорборнена понижает активность полимеризационной системы — выход полимера уменьшается с 2.7 до 1.9 кг на грамм ванадия; это коррелирует с результатами работы [112], где показано, что ввод этилиденнорборнена при тройной сополимеризации также сопровождается понижением активности. Однако если провести сравнение с опытом 1 (табл. 11), то выход тройного сополимера увеличился более чем в два раза. Следовательно, ГХПК можно с полным основанием считать эффективным промотором для каталитической системы VOCl_3 —ЭАСХ при сополимеризации этилена и пропилена, а также при тройной сополимеризации этилена, пропилена и этилиденнорборнена.

Присутствие в системе ГХПК независимо от его количества в пределах исследованных концентраций приводит к расширению ММР сополимера приблизительно с двух до трех (табл. 11), что, видимо, можно связать с изменением соотношения скоростей реакций инициирования и гибели активных центров (табл. 10). Увеличение концентрации ГХПК дает некоторое возрастание среднемолекулярной массы M_w (табл. 2), но если рассмотреть изменение среднечисленной молекулярной массы M_n , то введение ГХПК приводит к снижению M_n , но при соотношениях ГХПК : VOCl_3 на уровне 6 наблюдается некоторая тенденция к повышению до значения, характерного для систем без ГХПК.

При увеличении содержания ГХПК в каталитической системе VOCl_3 —ЭАСХ—ГХПК при сополимеризации этилена с пропиленом доля пропиленовых звеньев в сополимере растет. Из приведенных в табл. 10 значений констант сополимеризации это логичный результат, поскольку введение ГХПК повышает вероятность вхождения пропилена в полимерную цепь. Изменение указанных констант свидетельствует о различной химической природе активных центров в присутствии и отсутствии промотора (ГХПК) при использовании системы VOCl_3 —ЭАСХ. Обнаруженный эффект позволяет оптимизировать начальное соотношение мономеров, так как одной из особенностей синтеза СКЭП(Т) является необходимость повышенной дозировки пропилена в исходной смеси мономеров для обеспечения заданного количества его звеньев в сополимере. С увеличением доли пропилена в сополимере степень кристалличности и температура стеклования сополимеров ожидаемо понижаются (табл. 11), что для статистической сополимеризации (см. величины r_1 и r_2 , табл. 12) обусловлено более короткими последовательностями, способными к кристаллизации этиленовых звеньев.

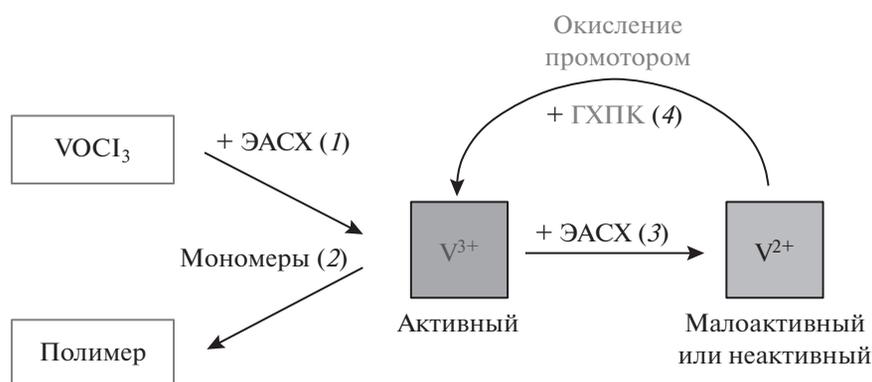
Влияние ГХПК на структуру образуемого сополимера изучали с использованием ЯМР и поляризованного инфракрасного излучения. Было установлено [123], что модификация каталитической системы VOCl_3 —ЭАСХ гексахлор- n -ксилолом позволяет получать однородный по составу сополимер.

Таблица 12. Значения констант сополимеризации этилена (M_1) и пропилена (M_2) при разной температуре (уравнение Майо–Льюиса [122])

Каталитическая система	Температура сополимеризации, С	$r_1 (\pm 1.25)$	$r_2 (\pm 0.002)$	$r_1 r_2$
VOCl ₃ /ЭАСХ	20	13.6	0.099	1.35
	30	16.5	0.082	1.35
	40	21.3	0.063	1.34
	50	21.0	0.064	1.34
VOCl ₃ /ЭАСХ/ГХПК	20	8.4	0.049	0.41
	30	12.5	0.047	0.59
	40	17.5	0.056	0.98
	50	22.5	0.060	1.35

Процесс сополимеризации этилена и пропилена на VOCl₃–Et₃Al₂Cl₃ можно представить в со-

ответствии с работами [105, 108] в виде следующих упрощенных реакций:



В отсутствие ГХПК процесс протекает по направлениям 1 – образование активных центров (+EASC), 2 – сополимеризация (Monomers) и 3 – побочный процесс восстановления ванадия (+EASC). При введении ГХПК добавляется новый процесс 4 – окисления V⁺² и возврат какой-то доли ванадия к образованию новых активных центров (+HCPX). Именно этот процесс, видимо, и приводит к уширению ММР сополимера. Кроме того, к направлению 1 необходимо добавить новый компонент – ГХПК, так как повышение скорости процесса связано не только с изменением числа активных центров, но и с величиной констант относительной активности (табл. 10), что свидетельствует о большей вероятности участия ГХПК в формировании активных центров.

Таким образом, модификация ванадиевых катализаторов с помощью хлорорганических соединений при сополимеризации этилена и пропилена является эффективным решением проблемы низкой активности подобных систем, позволяющим повысить в несколько раз выход сополимера и улучшить его некоторые характеристики. Понимание процессов восстановления катализато-

ра, когда может происходить постепенное понижение валентности ванадия вплоть до 0 [V(V) → V(IV) → V(III) → V(II) → V(I) → V(0)], является важным фактором для оптимизации процесса сополимеризации. В свою очередь подбор хлорорганических соединений определенного типа, содержащих повышенное количество атомов хлора, позволит сохранять баланс валентности ванадия и его окружения, необходимого для проведения высокоактивной полимеризации в заданном направлении. Что касается молекулярных характеристик, то выбор того или иного промотора может позволить получить продукт как с пониженной, так и с повышенной ММ, а также синтезировать СКЭП(СКЭПТ) с высокой композиционной однородностью.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

К титан-магниевым катализаторам синтеза ПЭ предъявляется ряд таких требований, как высокая активность и способность к сополимериза-

Таблица 13. Сравнительные данные по активации катализатора $\text{TiCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--ТГФ/SiO}_2$ с использованием различных хлорорганических соединений [131]

Вид хлорорганического соединения	Хлорорганическое соединение	$P(\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4)$, МПа	Время, ч	Активность ($\times 10^4$), г ПЭ / г Ti ч
Без промотора	—	0.15/0.58	2	7.3
	—	0.25/0.48	2	5.6
Алициклический	Хлорциклогексан	0.25/0.48	2	24.0
	Хлорциклогексан	0.15/0.58	0.5	36.6
Ароматический	Хлорбензол	0.25/0.48	2	12.0
	<i>o</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	12.45
	<i>m</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	9.75
	<i>p</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	10.2
Алифатический	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	15.6
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	24.2
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$	0.15/0.58	2	6.25
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	20.6
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	26.2
	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	0.15/0.58	2	5.0
	CHCl_3	0.15/0.58	2	0
	CCl_3CH_3	0.15/0.58	2	0
	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0.15/0.58	2	13.85

Примечание. Условия полимеризации: 80°C, *n*-гексан, 1 ммоль триэтилалюминия, мольное соотношение хлорорганическое соединение : Ti = 40.

ции, повышенная чувствительность к водороду, удовлетворительные молекулярные/вязкостные характеристики и улучшенная морфология образующегося порошка полимера. В настоящее время при совершенствовании ТМК используют два основных подхода: оптимизацию методов подготовки катализаторов и модификацию каталитических систем введением различных добавок — промоторов [102, 124–127].

Анализ литературы показал, что до 2000-х годов активацию хлорорганическими соединениями преимущественно использовали для “ванадиевых” катализаторов [104–106, 113, 128–130]. В последние годы появилось достаточно большое число публикаций, посвященных промотированию ТМК хлорорганическими соединениями [126, 127, 131–138]. Промоторами полимеризации этилена, подходящими для катализаторов на основе ванадия, являются такие соединения как CHCl_3 , CFCl_3 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$ и C_3Cl_8 [131, 139–142]; а компания “Union Carbide” (сейчас “Dow Chemical”) успешно использовала промоторы активности в катализаторах на основе ванадия при получении линейного полиэтилена низкой плотности: например, CHCl_3 и CFCl_3 [120–139], CH_2Cl_2 и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ [121], $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$ и C_3Cl_8 [142]. Однако,

изучая ванадиевые катализаторы, К.Д. Сана с сотрудниками [143, 144] обнаружили, что CFCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 дезактивируют катализатор на основе титана, а CH_2Cl_2 может повысить активность этого же катализатора примерно на 50%. Для каждого промотора имеется оптимальное мольное соотношение галоген(Cl) : Ti, при котором активность катализатора достигает максимума. Влияние хлорорганических добавок на катализаторы Циглера–Натта ранее отмечено в обзорах, посвященных титан-магниевым катализаторам [126, 131].

Н.К. Луо и сотрудниками изучено влияние галоидсодержащих промоторов (преимущественно, хлорсодержащих) на активность гомополимеризации этилена в присутствии ТМК [131]. Было исследовано 16 галоидоуглеродородов различной природы — алициклических, алифатических и ароматических в присутствии каталитической системы на основе $\text{TiCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--ТГФ/SiO}_2$ и Et_3Al (табл. 13). Как видно из этой таблицы, при мольном соотношении промотор : Ti = 40 (за исключением $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_2\text{FCCl}_3$, CHCl_3 , CCl_3CH_3 , которые отравляют катализатор), двенадцать галогенуглеродов повышают каталитическую активность, а $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_5-$

Таблица 14. Активность ТМК, модифицированного различными хлорорганическими соединениями и некоторые характеристики порошка ПЭ [133]

Хлорорганическое соединение	Активность, кг ПЭ/г кат ч	Показатель текучести расплава*	Средний размер частиц порошка, мкм	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Кристалличность, %
Без промотора	16.88	0.40	123	135	64
Хлорциклогексан	31.18	0.48	197	137	70
Хлорциклопентан	30.54	0.45	192	136	68
Хлорбутил	27.86	0.45	188	136	65
1,4-Дихлорбутан	28.70	0.47	154	135	65
Хлороформ	28.07	0.44	180	136	67

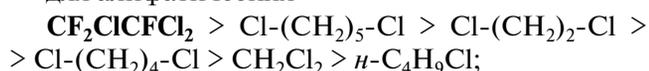
Примечание. Условия полимеризации: 83°C , давление 8.5 бар, время 60 мин, Al : Ti = 180, H_2 отсутствует.

* Нагрузка при 2.16 кг и температуре 190°C .

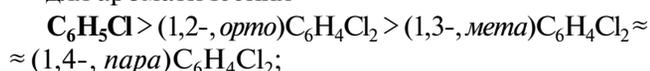
Cl, $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ обладают очень высокой эффективностью промотирования.

В целом активность каталитической системы при полимеризации этилена для $\text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-ТГФ/SiO}_2$ изменяется в зависимости от природы хлорорганического соединения в указанном ряду промоторов следующим образом:

для алифатических



для ароматических



для монохлоридов



Хлорциклогексан ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$) обладает наиболее высокой активностью – при его использовании для модификации $\text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-ТГФ/SiO}_2$ наблюдается увеличение выхода ПЭ в 3 раза. Однако этими же авторами выявлено [131], что модификация катализатора $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2\text{-ТГФ/SiO}_2$ тем же хлорциклогексаном не приводит к столь заметному изменению скорости процесса (повышение только на 27%), т.е. для разных катализаторов рост активности для одного и того же промотора может отличаться.

N. Bahri-Laleh с сотрудниками [133] исследовали серию хлорорганических соединений – хлорциклогексан, хлорциклопентан, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (хлорбутил), 1,4-дихлорбутан и CHCl_3 (хлороформ) при модификации ТМК, где оптимальные соотношения хлорорганическое соединение : Ti составляли 128, 110, 20, 0,54 и 0,033 для хлорциклогексана, хлорциклопентана, хлорбутила, дихлорбутана и хлороформа (табл. 14).

Как видно из представленных данных, наибольший рост активности достигается при использовании хлорциклогексана и хлорциклопентана, однако, независимо от содержания водоро-

да, хлорциклогексан явно выделяется среди монохлоридов. Остальные соединения также позволяют значительно повысить активность, при этом уровень изменения для хлорбутила, дихлорбутана и хлороформа практически одинаков. Следует отметить, что в отличие от результатов [131], полученных Н.К. Луо и сотрудниками с катализатором на основе TiCl_3 , группа N. Bahri-Laleh [133] выявила, что сочетание CHCl_3 с катализатором на основе TiCl_4 позволяет получить существенный рост активности (до ~70%). В то же время обе группы установили, что хлорциклогексан является высокоэффективным промотором полимеризации этилена.

В дополнение к предыдущим исследованиям N. Bahri-Laleh и сотрудниками [126] для наилучшего понимания природы промоторов и механизма реактивации каталитических центров была проведена вторая серия исследований полимеризации этилена на титан-магниево катализаторе $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2$ /трихлорэтан, модифицированного хлорсодержащими соединениями различной природы – алициклического, алифатического и ароматического типа [126]. Было использовано квантово-химическое моделирование на основе теории функционала плотности (DFT) в попытке установить возможный механизм реактивации/восстановления каталитического центра галогенорганическими соединениями [145]. Исследовали хлорсодержащие соединения, включая хлорциклогексан и хлорциклопентан (алициклические), CH_3Cl , CH_2Cl_2 и CHCl_3 (алифатические), хлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол (ароматические) и 3,3,3-трихлорпроп-1-ен (органогалогенид алкенового типа) при различных молярных соотношениях хлорорганическое соединение : Ti. Показано, что активность ТМК, модифицированного указанными соединениями, понижается в следующем ряду хлорсодержащих углеводородов: алициклические–алифатические–ароматические. Использование добавки алкенового типа

(аллилхлорида) приводило к отравлению катализатора. Применение хлорциклогексана приводит к увеличению выхода полимера и показателя текучести расплава, а также улучшению морфологии полимерного порошка (средний размер частиц возрастает с 123 до 197 мкм) [133]. При этом повышается температура плавления и кристалличности гомополимеров этилена (табл. 14).

С помощью DFT-моделирования установлено, что восстановление активности Ti катализатора (в ряду CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) происходит в основном за счет окислительного присоединения органогалогенидов к менее активному центру Ti II и превращения его в центр Ti IV, а не в центр Ti III. Кроме того, для промоторов с большим содержанием атомов хлора окисление (реактивация) центра Ti II становится термодинамически более благоприятным.

В ряде работ было исследовано влияние монохлорированных органических соединений, таких как $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ [134] и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ [136]. Было показано, что в процессе полимеризации этилена активность каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{Mg}(\text{OEt})_2/\text{Et}_3\text{Al}$, модифицированной EtCl и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, имеет оптимум в области мольного соотношения хлорэтил : Et_3Al до 0.5, при которой выход полимера возрастает на ~30%. Уменьшение или увеличение этого соотношения приводило к понижению активности реакционной системы. Общее для этих модифицированных каталитических систем – улучшение морфологии образующегося порошка ПЭ и понижение средних ММ с проявлением тенденции на расширение ММР.

В работах [135, 137] также подтверждена высокая эффективность хлорциклогексана при модификации ТМК, содержащего в своем составе внутренние доноры на основе спиртов и эфиров. Кроме того, ТМК с хлорциклогексаном показали высокий отклик на водород, высокие значения показателя текучести расплава, низкие значения M_w и M_w/M_n .

В работе [146] проведен анализ 122 публикаций по катализаторам синтеза линейного ПЭНП. Так, при полимеризации этилена на титан-магнийевом катализаторе на основе TiCl_3 в суспензии при 85°C введение в реакционную среду 1,2-дихлорэтана, 2,2,4,4-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорпропана, дибромметана или хлорэтана приводило к расширению ММР полимера с 5–9 до 18–20 при практически постоянной активности катализатора и среднечисленной молекулярной массы. При полимеризации этилена на $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ в суспензии при 90°C в присутствии триэтилалюминия введение в реакционную среду *n*-, *втор*- и *трет*-бутилхлорида, бромистого этила и хлорбензола резко изменились реологические свойства образующегося полимера: текучесть расплава возрастала в ряду $n\text{-BuCl}$ –*трет*- BuCl – EtBr –

втор- BuCl [147]. В присутствии хлорбензола наблюдалось двукратное увеличение среднечисленной молекулярной массы ПЭ.

Следует отметить, что практически все представленные работы [131, 133, 135–137] посвящены исследованию хлорциклогексана в гомополимеризации этилена, и в них практически отсутствуют данные о влиянии хлорорганического соединения на сополимеризацию этилена с α -олефинами. В то же время большинство производимых марок ПЭ являются сополимерами этилена и α -олефинов [148–150]. В связи с этим исследование сополимеризации этилена с α -олефинами на ТМК, модифицированных хлорорганическими соединениями, имеет важное научное и практическое значение. В работах [151, 152] в качестве промоторов ТМК использовали хлорциклогексан и ГХПК.

По результатам исследования полимеризации этилена и сополимеризации этилена и гекс-1-ена на каталитической системе $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ в присутствии моно- и мультихлорированных хлорорганических соединений установлено, что хлорциклогексан и ГХПК позволяют увеличить активность ТМК в 2–4 раза в гомополимеризации и в 1.2–2.0 раза в сополимеризации (табл. 15). Природа хлорорганических соединений оказывает влияние на показатель текучести расплава и молекулярные характеристики ПЭ, а при введении гекс-1-ена, различия в этих параметрах становятся более явными.

Как видно из табл. 15, для ПЭ наибольшее значение показателя текучести расплава характерно для полимера, полученного на ТМК в отсутствие хлорорганического соединения. При гомополимеризации этилена на системе без хлорорганического соединения и на системе ТМК–хлорциклогексан близкий уровень показателя текучести расплава согласуется с достаточно близкими величинами M_w . Показано, что при увеличении содержания гекс-1-ена как в случае сополимеризации на ТМК без промотора, так и ТМК с хлорциклогексаном наблюдается понижение M_n и еще большее возрастание показателя текучести расплава. Но наиболее существенное снижение ММ и соответственно повышение показателя текучести расплава происходит при использовании в качестве промотора хлорциклогексана. Для катализатора с ГХПК уровень показателя текучести расплава как гомополимера, так и сополимеров достаточно низкий и мало изменяется с повышением содержания гексена-1, а ММ имеет наиболее высокое значение. Полидисперсность как гомоПЭ, так и сополимеров практически не зависит от присутствия хлорорганического соединения в каталитической системе (табл. 15). Модификация ТМК исследуемыми промоторами не приводит к существенному изменению вида кривых

Таблица 15. Активность катализатора ТМК/триизобутилалюминий без промотора и в присутствии хлорциклогексан/ГХПК, а также некоторые характеристики образцов ПЭ [151]

Хлорорганическое соединение	Содержание гексен-1 в системе, моль/л	w_G , кгПЭ/г кат ч	Показатель текучести расплава *	M_w	M_w/M_n	$T_{пл}$, °С	Степень кристалличности, %
Без промотора	0	1.8	1.1	170	4.3	137.9	62
	0.16	4.3	2.0	145	3.9	130.3	55
	0.32	3.2	3.1	120	3.8	130.8	40
Хлорциклогексан	0	6.7	1.0	180	3.9	137.5	64
	0.16	7.0	2.7	140	3.8	133.7	54
	0.32	6.5	5.1	100	3.8	131.0	48
ГХПК	0	3.8	0.6	200	3.9	138.6	61
	0.16	5.2	1.1	165	3.8	134.5	54
	0.32	4.0	1.3	160	3.8	132.3	51

* Нагрузка при 5.0 кг и температуре 190°C.

ММР. Кривые являются мономодальными для всех образцов полимеров [151]. Используемые в работе промоторы не оказывают влияния на термические свойства образующегося на ТМК полиэтилена.

Общее для всех исследованных каталитических систем – снижение средних ММ при введении гексена-1 вследствие увеличения роли процессов ограничения роста цепи при сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией этилена. Уменьшение M_n при увеличении содержания гексена-1 в случае сополимеризации на ТМК и ТМК с хлорциклогексаном связано с высокой вероятностью участия α -олефина в процессе ограничения роста цепи. В случае использования ГХПК такое заключение сделать нельзя, хотя вероятность ограничения роста цепи также выше в сополимеризации, чем при гомополимеризации этилена.

Механизм активирующего действия промоторов с подвижным атомом хлора на титан-магниевого катализаторы Циглера–Натта ($TiCl_4 \cdot MgCl_2/R_3Al$) при полимеризации этилена является предметом дискуссий. В литературе существует несколько предположений.

1. Регенерация (реактивация) низкоактивных центров катализатора в результате окисления низковалентного титана [102, 126, 145].

2. Снижение восстановительной способности алюминийорганических соединений при замещении алкильных групп на атомы хлора в реакциях R_3Al с RCI и уменьшение скорости восстановительных процессов в каталитической системе [102]; это может изменять соотношение Ti^{2+}/Ti^{3+} в составе активных центров.

3. Образование при взаимодействии R_3Al с RCI небольшого количества кислот Льюиса ($AlCl_2$, $AlCl_3$) [102]; кислоты Льюиса могут связывать продукты, образующиеся в процессе полимеризации (R_2AlH , R_2AlCl и т.д.), которые блокируют активные центры, тем самым повышая концентрацию центров роста [153].

4. Галоидоуглеводороды могут слабо координироваться на титановом центре, тем самым изменять его реакционную способность [131].

По мнению авторов [151], введение хлорорганического соединения в каталитической комплекс влияет на соотношение Ti^{2+}/Ti^{3+} в составе активного компонента катализатора, который формируется после взаимодействия ТМК с алюминийорганическим сокатализатором ($i-Bu_3Al$). Исходя из этого, максимальная доля Ti^{2+} образуется в немодифицированном ТМК, доля Ti^{2+} уменьшается, а Ti^{3+} возрастает в ТМК/хлорциклогексан. Минимальная доля Ti^{2+} (максимальная – Ti^{3+}), по-видимому, в катализаторе ТМК/ГХПК. Результаты DFT-моделирования позволили подтвердить [126, 145], что для богатых хлором промоторов окисление (реактивация) центра Ti^{2+} в Ti^{3+} становится термодинамически более выгодным.

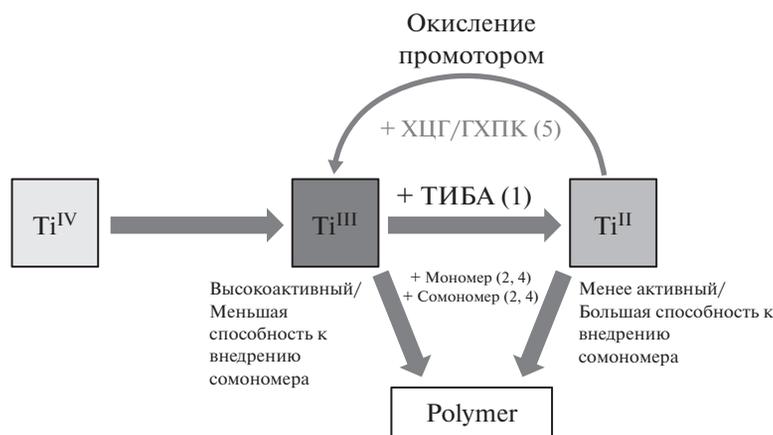
На основании данных работы [153] ТМК, содержащие в активном центре Ti^{2+} , имеют более высокую вероятность вхождения α -олефина в полимерную цепь при сополимеризации с этиленом, чем системы ТМК/хлорорганическое соединение. В отсутствие в каталитической системе хлорорганического соединения доля активных центров, содержащих Ti^{2+} , выше, чем в системах с промотором. В работе [153] для катализаторов, содержащих Ti^{3+} получены значения r_1 в диапазо-

не 100–114, что близко к данным для систем ТМК с хлорциклогексаном. В связи с этим значение r_1 для немодифицированного ТМК, ниже, а содержание звеньев α -олефина выше, чем у систем ТМК/хлорорганическое соединение, в которых в активных центрах преобладают соединения Ti^{3+} .

С точки зрения механистических аспектов действия хлорсодержащих промоторов, по мнению авторов [151], наблюдаемые изменения в структуре сополимера, по-видимому, обусловлены образованием более высококристаллического полимера при модификации катализатора. Очевидно, что при введении хлорорганического соединения в исходный ТМК происходит изменение концентрации менее активных центров с повышенной сополимеризующей способностью Ti^{2+} в более активные центры с меньшей сополимеризующей способностью Ti^{3+} и дальнейшим формированием полимера с высоким выходом и кристалличностью. Что касается чувствительности к водороду в процессе сополимеризации, то

предполагается, что в ТМК с хлорциклогексаном активные центры характеризуются повышенной лабильностью (повышенной вероятностью обрыва цепи), в то время как для ГХПК образуются активные центры с повышенной стабильностью (меньшей вероятностью обрыва цепи). Эту особенность можно объяснить другой причиной, а именно, природой углеводорода в хлорорганическое соединение. Циклические кольца в хлорциклогексане и ароматические в ГХПК, по-видимому, могут за счет координации создавать стерические затруднения для активного центра и снижать внедрение гекс-1-ена (низкое r_2) или в случае ГХПК – влиять на взаимодействие с водородом (низкий показатель текучести расплава, повышенное значение M_w).

Процесс сополимеризации этилена и гексена-1 на ТМК/триизобутилалюминий/хлорорганическое соединение представлен в работе [151] в виде следующих упрощенных реакций, представленных ниже.



(ХЦГ – хлорциклогексан, ТИБА – триизобутилалюминий).

В отсутствие хлорорганических соединений процесс протекает по следующим направлениям: 1 – образование активных центров ($+i-Bu_3Al$), 2 – сополимеризация на Ti^{3+} (Monomers&Comonomers). 3 – дальнейший процесс восстановления титана ($+i-Bu_3Al$), 4 – сополимеризация на Ti^{2+} (Monomers&Comonomers). При введении хлорорганических соединений добавляется новый процесс 5 – окисление Ti^{2+} и возврат какой-то доли титана к образованию новых активных центров в более высокой степени окисления Ti^{3+} . Кроме того, к направлению 1 необходимо добавить новый хлорорганический компонент – хлорциклогексан или ГХПК, поскольку повышение скорости процесса связано не только с окислением $Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$, но и с различным изменением констант сополимеризации, а также чувствительности к водороду. Это свидетельствует о большой

вероятности участия хлорциклогексан/ГХПК в формировании центров сополимеризации. Что касается чувствительности к водороду для ТМК с ГХПК, то нельзя исключать [146], что хлорорганическое соединение с бензольным кольцом в случае координации на активном центре может одновременно активировать за счет окисления хлором и создавать стерические затруднения при взаимодействии с гекс-1-еном и водородом.

Таким образом, литературные данные показывают, что среди исследованных хлорорганических соединений наибольшее повышение активности каталитических систем на основе ТМК вызывают циклические соединения с одним атомом хлора. Подобные различия с ванадиевыми системами обусловлены тем, что глубина и скорость восстановления соединений титана и ванадия различаются, так как восстановление ванадия

протекает гораздо быстрее. При этом сам $TiCl_4$ нанесен на хлорид магния, который, как известно, также влияет на активность катализатора. В то же время для систем на основе $TiCl_4-MgCl_2$, в отличие от $TiCl_3$, хлорорганические соединения с числом атомов хлора более одного также влияет на процесс полимеризации, вызывая существенную активацию. Характеристики ПЭ в зависимости от используемого хлорорганического соединения, претерпевают заметные изменения. Особенно это наблюдается при сополимеризации этилена с α -олефинами, когда встраиваемость сомономеров в структуру полимера несколько снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены литературные данные, описывающие влияние хлорорганических соединений на полимеризацию диенов и олефинов под действием широко применяемых в промышленности катализаторов Циглера–Натта на основе неодима, ванадия и титана. Многие исследователи подчеркивали промотирующую роль атома хлора, который входит в состав активных центров катализаторов Циглера–Натта и обеспечивает важную функцию активации каталитической системы.

Отмечено разное влияние хлорсодержащих соединений – использование мультихлорированных соединений в неодимовой и ванадиевой системах благоприятно сказывается на их каталитических свойствах. Напротив, для титан-магниевого катализатора высокоэффективными являются моноклорированные соединения. Важную роль играют и углеводородные заместители в хлорсодержащих соединениях: так, например, наличие циклических и ароматических колец является ключевым фактором, влияющим на лигандное окружение активных центров катализаторов и скорость полимеризации.

Применение промоторов, разумеется, не решит всех вопросов, которые возникают при создании новых полиолефиновых технологий и продуктов, но могут существенно повысить производительность катализаторов, улучшить молекулярно-массовые характеристики, композиционную однородность и микроструктуру полимеров.

Работа выполнена при поддержке Гос. задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. // *Polymers*. 2017. V. 9. № 6. P. 185.
2. Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. // *Sust. Mater. Technol.* 2020. V. 25. P. e00188.
3. Ricci G., Leone G. // *Polyolefins J.* 2014. V. 1. № 1. P. 43.
4. Ricci G., Pampaloni G., Sommazzi A., Masi F. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 13. P. 5879.
5. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
6. *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* / Ed. by G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger. New York: Springer, 1995.
7. Ziegler K., Gellert H., Holzkamp E., Wilke G. // *Brennstoffe*. 1954. B. 35. S. 321.
8. Ziegler K. // *J. Petr. Refiner.* 1955. V. 34. № 8. P. 111.
9. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. // *Angew. Chem.* 1955. B. 67. S. 426, 541.
10. Natta G., Corradini P. // *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*. 1955. V. 19. № 5. P. 239.
11. Natta G., Corradini P. // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 20. P. 251.
12. Natta G. // *J. Polym. Sci.* 1957. V. 26. P. 120.
13. Natta G., Corradini P., Porri L. // *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*. 1956. V. 20. P. 728.
14. Natta G. // *Rubber Plastics Age*. 1957. V. 38. P. 495.
15. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. // *Chim. e Ind. (Milan)*. 1959. V. 41. № 5. P. 398.
16. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 37. P. 9722.
17. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
18. Stalzer M.M., Delferro M., Marks T.J. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 3.
19. Mohite A.S., Rajpurkar Y.D., More A.P. // *Polym. Bull.* 2021. V. 79. P. 1309.
20. Zanchin G., Leone G. // *Progr. Polym. Sci.* 2021. V. 113. P. 101342.
21. Kumawat J., Gupta V.K. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 38. P. 6107.
22. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
23. *The Stereo Rubbers* / Ed. by W. Saltman. New York: Wiley-Interscience, 1977.
24. Taniike T., Terano M. // *Adv. Polym. Sci.* 2013. № 257. P. 81.
25. Trischler H., Höchfurtner T., Ruff M., Paulik C. // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. № 5. P. 559.
26. Salakhov I., Akhmetov I., Kozlov V. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 7–8. P. 385.
27. Nifant'ev I.E., Salakhov I.I., Ivchenko P.V. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 21. P. 7164.
28. Yu G., Chen W., Wang Y. // *Kexue Tongbao*. 1983. V. 28. № 7. P. 408.
29. Yu G., Chen W., Wang Y. // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 3. P. 421.
30. Qian H., Yu G., Chen W. // *Gaofenzi Tongxun*. 1984. № 3. P. 226.
31. Chen W., Xiao S., Wang Y., Yu G. // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 7. P. 892.
32. Маркевич И.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // *Докл. АН СССР*. 1983. Т. 268. № 4. С. 892.

33. Яковлев В.А., Воллерштейн Е.Л., Черезова Л.С., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1422.
34. Гайлюнас Г.А., Биктимиров Р.Х., Хайруллина Р.М., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1385.
35. Гайлюнас Г.А., Биктимиров Р.Х., Савельева И.Г. Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа: Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, 1987.
36. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu F., Yu F., Qian B. // Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
37. Shen Z., Ouyang J. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Elsevier Sci. Publ. 1987. V. 9. P. 395.
38. Yang J., Hu J., Feng S., Pan E., Xie D., Zhong C., Ouyang J. // Sci. Sin. 1980. V. 23. № 6. P. 734.
39. Gallazzi M.C., Bianchi F., Depero L., Zocchi M. // Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1516.
40. Mazzei A. // Macromol. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 61.
41. Ceausescu E., Dimonie M., Fieroiu V., Hubca G., Gruber V., Badea E., Vladulescu V., Verestoi A., Iovu H., Vasile I. // Rev. Roum. Chim. 1989. V. 34. № 1. P. 5.
42. Санягин А.А., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
43. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
44. Пат. 3794604 США // РЖХим. 1975. С279П.
45. Throckmorton M.C. // Kautsch. Gummi Kunstst. 1969. B. 22. № 6. S. 293.
46. Пат. 2011543 ФРГ // Chem. Abstrs. 1971. 13981y.
47. Пат. 2399447 Франция // РЖХим. 1980. С379П.
48. Пат. 2833721 ФРГ // Chem. Abstrs. 1979. 169316b.
49. Quirk R.P., Kells A.M. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 7. P. 751.
50. Liao Y., Lin X., Zhang S. Пат. 85101899 Китай // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. № 26. P. 227542.
51. Yang C., Zheng Y., Wang F. // Hecheng Xiangjiao Gongue. 1987. V. 10. № 6. P. 409.
52. Liao Y., Zhang S., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1987. V. 4. № 1. P. 13.
53. Liao Y., Zhang S., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1988. V. 5. № 2. P. 34.
54. Pan E., Zhong C., Xie D., Ouyang J. // Huaxue Xuebao. 1982. V. 40. № 4. P. 301.
55. Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. // Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry / Ed. by O. Nuyken Munich: Springer, 2006.
56. Friebe L., Nuyken O., Windisch H., Obrecht W. // Macromol. Chem. Phys. 2002. № 203. P. 1055.
57. Witte J. // Angew. Makromol. Chem. 1981. № 94. P. 119.
58. Friebe L., Windisch H., Nuyken O., Obrecht W. // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2004. 41. P. 245.
59. Friebe L., Muller J.M., Nuyken O., Obrecht W. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2006. 43. P. 11.
60. Черненко Г.М., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 637.
61. Dong W., Endo K., Masuda T. // Macromol. Chem. Phys. 2003. № 204. P. 104.
62. Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 152.
63. Пат. 2206577 Россия. 2001 // Б.И. 2003. С08F136/06.
64. Zhang Q., Ni X., Shen Z. // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2004. № 41. P. 39.
65. Zhang Q., Ni X., Shen Z. // Polym. Int. 2002. № 51. P. 208.
66. Пат. 2268894 Россия 2004 // Б.И. 2006. С08F4/14.
67. Ахметов И.Г., Махиянов Н.К., Салахов И.И., Хачатуров А.С. // Каучук и резина. 2007. № 5. С. 2.
68. Knauf T., Braubach W. Pat. 1095952 Eur. 2001.
69. Knauf T., Braubach W. // Chem. Abstr. 2001. V. 134. № 312297.
70. Jang Y.C., Kwag K.H., Kim P.S. Pat. 2000032230 Korean. 2000.
71. Jang Y.C., Kwag K.H., Kim P.S. // Chem. Abstrs. 2002. V. 136. № 341170.
72. Sone T., Hattori I., Yamazaki D., Nonaka K. Eur. pat. 1099710 2001.
73. Sone T., Hattori I., Yamazaki D., Nonaka K. // Chem. Abstrs. 2001. V. 134. № 354405.
74. Ishino Y., Nakayama S., Mori Y., Hattori I. Pat. 6391990 USA. 2003.
75. Ishino Y., Nakayama S., Mori Y., Hattori I. // Chem. Abstrs. 2000. V. 133. № 151837.
76. Wilson D.J. // J. Polym. Sci. A. 1995. V. 33. P. 2505.
77. Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Берг А.А., Рафииков С.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 5. С. 1125.
78. Рафииков С.Р., Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Валитова И.Ф., Муринов Ю.И., Толстиков Г.А., Никитин Ю.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1174.
79. Shokri A., Talebi S., Salami-Kalajahi M. // Polym. Bull. 2020. V. 77. P. 5245.
80. Wang F., Liu H., Zheng W., Guo J., Zhang C., Zhao L., Zhang H., Hu Y., Bai C., Zhang X. // Polymer. 2013. V. 54. P. 6716.
81. Quirk R.P., Kells R.P., Yunlu K., Cuif J.P. // Polymer. 2000. № 41. P. 5903.
82. Mello I.L., Coutinho F.M.B. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 112. P. 1496.
83. Manuiko G.V., Salakhov I.I., Aminova G.A., Akhmetov I.G., Dyakonov G.S., Bronskaya V.V., Demidova E.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. № 2. P. 139.
84. Taube R. // Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin; Heidelberg; New York: Spring-Verlag, 1999.
85. Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
86. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Дуваккина Н.В., Глушков Е.А., Понотарева О.А., Спирихин Л.В. // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 2. P. 91.
87. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 378.
88. Гольштейн С.Б., Яковлев В.А., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 657.

89. *Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгопоск Б.А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 860.
90. *Akhmetov I.G., Kozlov V.G., Salakhov I.I., Sakhabutdinov A.G., D'yakonov G.S.* // Int. Polym. Sci. And Tech. 2010. V. 37.
91. *Салахов И.И.* Дис. ... канд. тех. наук. Казань: Казанский национальный исслед. технол. ун-т, 2009.
92. *De León R.D., Corral F.S., Enríquez-Medrano F.J., Ibarra G.B., Martínez P.L., Gámez F.H., López-González H.R., De Valle L.F.R.* // Int. J. Polym. Sci. 2016. P. 1.
93. *Zolotarev V.L., Markov B.A., Yartseva T.A.* // Int. Polym. Sci. Tech. 2013. V. 40. № 11. P. 17.
94. *Аксенов В.И., Галибеев С.С., Аширов Р.В., Тихомирова И.Н., Казаков Ю.М., Максимов Д.А., Каблов В.Ф.* Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011.
95. *Hagen H., Boersma J., van Koten G.* // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. № 6. P. 357.
96. *Wu J.-Q., Li Y.-S.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 19–20. P. 2303.
97. *Redshaw C.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 24. P. 5595.
98. *Nomura K., Zhang S.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 2342.
99. *Zambelli A., Sessa I., Grisi F., Fusco R., Accomazzi P.* // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 5. P. 297.
100. *Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Shubin A.A., Bryliakov K.P., Zakharov V.A., Redshaw C., Talsi E.P.* // Organometallics. 2009. V. 28. № 23. P. 6714.
101. *Bravaya N.M., Faingol'd E.E., Badamshina E.R., Sanginov E.A.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 1.
102. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
103. *Zhang H.X., Hu Y.M., Zhang C.Y., Lee D.H., Yoon K.B., Zhang X.Q.* // Catal. Commun. 2016. V. 83. P. 39.
104. *Karol F.J., Kao S.C., Cann K.J.* // Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 2541.
105. *Adisson E., Deffieux A., Fontanille M., Bujadoux K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. P. 1033.
106. *D'Agnillo L., Soares J.B.P., van Doremaele G.H.J.* // Macromol. Mater. Eng. 2005. V. 290. P. 256.
107. *Reinking M.K., Bauer P.D., Seyler J.W.* // J. Appl. Catal. A. 1999. V. 189. P. 23.
108. *van Duin M., van Doremaele G., van der Aar N.* // Rubber World. 2018. 258. P. 20.
109. *Gumboldt A., Helberg J., Schleitzer G.* // Makromol. Chem. 1967. V. 101. P. 229.
110. *Christman D.L.* // J. Polym. Sci. A. 1972. V. 10. P. 471.
111. *Marie G.J., Mornet Ph.J.* // Rev. Gen. Caoutch. Plast. 1971. V. 48. № 10. P. 1016.
112. *Zohuri G.H., Vakili M., Jamjah R., Ahmadjo S., Nekomanesh M.* // Rubber Chem. Technol. 2005. V. 78. P. 682.
113. *Evens G., Pijpers E., Seevens R.* Eur. pat. 0044119B1. 1985.
114. *van Doremaele G., Hazen J.* NASCRE1, First North American Symposium on Chemical Reaction Engineering. Houston, USA. 2001.
115. *Evens G.G., Pijpers E.M.J., Seevens R.H.M.* // Transition Metal Catalyzed Polymerizations / Ed. by R. Quirk. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988.
116. *Hao X., Zhang C., Li L., Zhang H., Hu Y., Hao D., Zhang X.* // Polymers. 2017. V. 9. № 8. P. 325.
117. *Salakhov I., Tkacheva E., Kozlov V., Galanina D., Sakhabutdinov A.* // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 20916.
118. *Cozewith C., Ver Strate G.* // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 482.
119. *Fineman M., Ross S.D.* // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
120. *Karasev V.N., Minsker K.S.* // Polym. Sci. USSR. 1971. V. 13. P. 1652.
121. *Подольный Ю.Б., Соловьева Г.В., Каменев Ю.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2767.
122. *Mayo F.R., Lewis F.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
123. *Bhargava R., Wang S.Q., Koenig J.* // Liquid Chromatography / FTIR Microspectroscopy / Microwave Assisted Synthesis. Advances in Polymer Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003. V. 163.
124. *Mikenas T.B., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Echevskaya L.G., Matsko M.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. P. 2210.
125. *Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 2558.
126. *Bahri-Laleh N., Arabi H., Mehdipor-Ataei S., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G., Seifali M., Akbari Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. P. 2526.
127. *Abedi S., Majdabadi-Farahani N., Daftari-Besheli M., Ghasempour H., Azadi F.* // Polym. Bull. 2015. V. 72. P. 2377.
128. *Rosário Ribeiro M., Deffieux A., Fontanille M., Portela M.F.* // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 3833.
129. *Spitz R., Pasquet V., Patin M., Guyot A.* // Ziegler Catalysts / Ed. by G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger. Berlin; Heidelberg: Springer, 1995.
130. *Linda N. Winslow.* Pat. 5534472 USA. 1996.
131. *Luo H.K., Tang R.G., Yang H., Zhao Q.F., An J.Y.* // Appl. Catal. A. Gen. 2000. V. 203(2). P. 269.
132. *Farrer D.K.* Pat. 6646073 USA. 2003.
133. *Bahri-Laleh N., Abbas-Abadi M.S., Haghighi M.N., Akbari Z., Mohammad R.T., Mirjahanmardi S.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117(3). P. 1780.
134. *Abedi S., Azadi F., Daftari-Besheli M., Majdabadi-Farahani N., Safinejad A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40189.
135. *Abbas-Abadi M.S.* // Designed Monomers and Polymers. 2017. V. 20. P. 524.
136. *Gholami Y., Abdouss M., Abedi S., Azadi F., Baniani P., Arsalanfar M.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2018. V. 13. P. 412.
137. *Abbas-Abadi M.S., Rashedi R., Sepahi A., Farhadi A., Biglarkhani M.* // Iran Polym. J. 2020. V. 29. P. 659.

138. *Bazgir H., Abbas-Abadi M.S., Haghghi M.N., Darounkola M.R.R., Issaabadi Z.* // *J. Polym. Res.* 2021. V. 28. P. 301.
139. *Beran D.L., Cann K.J., Jorgensen R.J.* Eur. pat. 120501. 1984.
140. *Karol F.J.* WO 88 02377. 1988.
141. *Nicoletti J.W., Cann K.J., Karol F.J.* Eur. pat. 286001. 1988.
142. *Cann K.J., Karol F.J., Lee K.H.* Pat. 4892853 USA. 1990.
143. *Cann K.J.* // *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1991. V. 64. P. 106.
144. *Cann K.J., Nicoletti J.W., Karol F.J.* Pat. 5442018 USA. 1995.
145. *Bahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei Sh., Arabi H., Haghghi M.N., Zohuri G., Cavallo L.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 4. P. 778.
146. *Крыжановский А.В., Иванчев С.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 7. С. 1383.
147. *Крыжановский А.В., Захаров П.С., Богданов-Катков Н.В., Поляков А.А., Иванчев С.С.* // *Пласт. массы.* 1988. № 4. С. 20.
148. *Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L.* // *Sci. Adv.* 2017. V. 3.
149. *Gupta P., Wilkes G.L., Sukhadia A.M., Krishnaswamy R.K., Lamborn M.J., Wharry S.M., Tso C.C., DesLauriers P.J., Mansfield T., Beyer F.L.* // *Polymer.* 2005. V. 46.
150. *Meng W., Li H., Li J., Chen B.* // *J. Korean Chem. Soc.* 2011. V. 55. № 4. P. 673.
151. *Salakhov I.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Kozlov V.G., Matsko M.A., Suslova T.N.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 10335.
152. *Салахов И.И., Сахабутдинов А.Г., Батыршин А.З., Шайдуллин Н.М., Бородин Р.Г., Михайлов В.Н., Назаров В.В., Хакимова Т.М., Волков В.Л., Сулова Т.Н.* Пат. 2759723 Россия. 2021.
153. *Mikenas T.B., Tregubov A.A., Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Matsko M.A.* // *Polimery.* 2008. V. 53. P. 353.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МОНОБЕНЗОКСАЗИНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. В. В. Петракова^{а,*}, В. В. Киреев^а, А. В. Наумкин^б, И. С. Сиротин^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: vorobyevavv1995@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии исследован полибензоксазин на основе 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина. Установлено, что при полимеризации кроме раскрытия оксазинового цикла происходит образование метилольных и других функциональных групп, участвующих в формировании трехмерной структуры.

DOI: 10.31857/S2308113923700407, EDN: WYXPUM

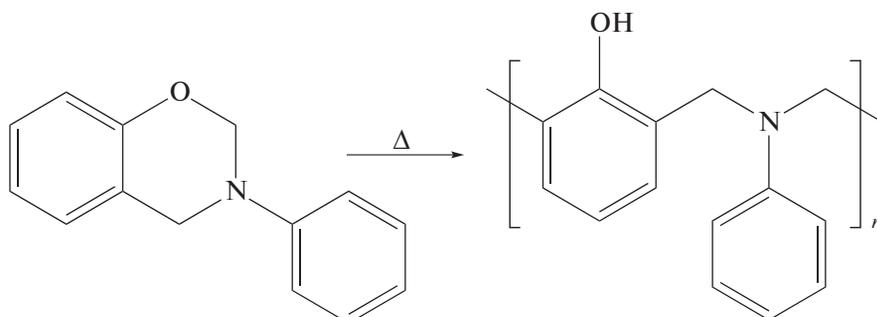
ВВЕДЕНИЕ

Впервые бензоксазиновые мономеры были получены в 1944 г. F.W. Holly, A.C. Sore [1]. С тех пор было накоплено большое количество информации о синтезе этого класса соединений на основе дифенолов и моноаминов, диаминов и монофенолов, монофенолов и моноаминов различного строения. Однако детали механизма раскрытия оксазинового кольца в результате термической полимеризации указанных соединений не установлены, как состав и количество побочных продуктов.

Существует несколько проблем, связанных с протеканием полимеризации монофункциональных бензоксазинов. Во-первых, не ясна роль процессов образования внутримолекулярной водородной связи и термической диссоциации монобензоксазина, конкурирующих с ростом цепи и препятствующих образованию высокомолекулярных структур [2–4]. Во-вторых, осложнение процесса полимеризации испарением монофункционального мономера. В настоящей работе, а также в работах [4, 5] доказано, что в процессе отвержде-

ния мономера происходит его возгонка при температуре, близкой к температуре полимеризации, а также выделяется большое количество побочных продуктов, например, с иминной связью $-C=N-$, хинонметидов и т.д. [4, 6, 7], которые образуются как раз за счет термической диссоциации исходного мономера при раскрытии оксазинового кольца. В-третьих, остается до конца не ясным образование нерастворимых полимеров из исходного монобензоксазина с одним бензоксазиновым кольцом [2, 5, 8]. Ранее в работе [9] были приведены возможные структуры бензоксазина на основе бисфенола А, анилина и параформальдегида, полученные методом хромато-масс-спектрометрией с ионизацией электроспреем (ESI⁺).

В рамках настоящей работы исследованы рентгенофотоэлектронные спектры 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (**Р-а**) и полученного его термической полимеризацией полибензоксазина (**полиР-а**) с целью установления природы и относительного содержания функциональных групп в полимере и побочных продуктах.



(1)

Таблица 1. Элементный состав мономера Р-а и полимера полиР-а

Образец	Элементный состав, мас. %			
	С	Н	Н	О*
Р-а	79.28	6.18	6.87	7.67
ПолиР-а	78.84	5.87	6.69	8.60
Расчет для обоих образцов	79.62	6.16	6.64	7.58

*По разности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты

Перед использованием фенол (“Русхим”) перегоняли под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 181.8^\circ\text{C}$), анилин (“Русхим”) очищали перегонкой ($T_{\text{кип}} = 184.1^\circ\text{C}$). Параформальдегид (“Ercros”) – белое твердое вещество в виде гранул с содержанием основного вещества 91% применяли без дополнительной очистки, $T_{\text{разл}} = 120^\circ\text{C}$ (с разложением), молекулярная масса 300–3000. Толуол (“Компонент-Реактив”) перед использованием перегоняли ($T_{\text{кип}} = 110^\circ\text{C}$).

Методика синтеза

Синтез 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (Р-а) на основе фенола, анилина и параформальдегида. В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 27.84 г (0.295 моля) фенола, 27.55 г (0.296 моля) анилина и 150 мл толуола. Раствор нагревали до 60°C до полного растворения фенола, затем загружали 20.5 г (0.621 моля) 91%-ного параформальдегида (5%-ный избыток). Реакцию проводили при температуре 80°C в течение 6 ч, далее реакционную массу переносили в делительную воронку, отделяли нижний водный слой, а затем верхний толуольный раствор продукта 2 раза промывали 1 N раствором NaOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный раствор сушили прокаленным сульфатом натрия, фильтровали, отгоняли толуол на вакуум-ротаторном испарителе и сушили продукт при 90°C в вакууме в течение 24 ч. Выход светло-желтого порошкообразного вещества составил 90%.

Перекристаллизованный из ацетона мономер Р-а представлял собой белые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$ (по данным ДСК). Выход продукта после перекристаллизации 55%.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , 600 МГц): $\delta_{\text{H}}(-\text{N}-\text{CH}_2-) = 4.75$ м.д., $\delta_{\text{H}}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-) = 5.5$ м.д.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 151 МГц): $\delta_{\text{C}}(-\text{N}-\text{CH}_2-) = 52$ м.д., $\delta_{\text{C}}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-) = 81$ м.д.

В табл. 1 представлены результаты элементного анализа.

Полимеризация 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (Р-а). Полученный мономер измельчали в алюминиевой форме до порошкообразного состояния, а затем полимеризовали нагреванием на воздухе по 2 ч при 160, 180, 200 и 220°C в алюминиевых и медных формах.

Методы анализа

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AV600” на частоте 600 и 151 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали CDCl_3 , а в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилан. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения MestReNova Lab (версия 12.0.4, MESTRELAB RESEARCH, S.L, Сантьяго-де-Компостела, Испания).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли на приборе “DSC 204 F1 Phoenix” (“NETZSCH”) в атмосфере азота (20 мл/мин) со скоростью нагревания 10 град/мин.

Элементный анализ. Для получения данных по элементному составу мономера и полимера использовали элементный анализатор углерода, водорода и азота “Multi EA 5000”. Возможное содержание кремния оценивали методом спектрофотометрии.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре “Axis Ultra DLD” (“Kratos”) с использованием монохроматического AlK_{α} -излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около 300×700 мкм². Образцы, закрепленные на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты исследовали при комнатной температуре и остаточном давлении в камере спектрометра, не превышающем 10^{-8} мм рт. ст. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартных образцов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au $4f_{7/2} - 83.96$ эВ, Cu $2p_{3/2} - 932.62$ эВ, Ag $3d_{5/2} - 368.21$ эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов спектры снимали с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состояниям C–C, C–N, выделенным в спектре C 1s, которым была приписана энергия 285.0 эВ. Вычитание фона не-

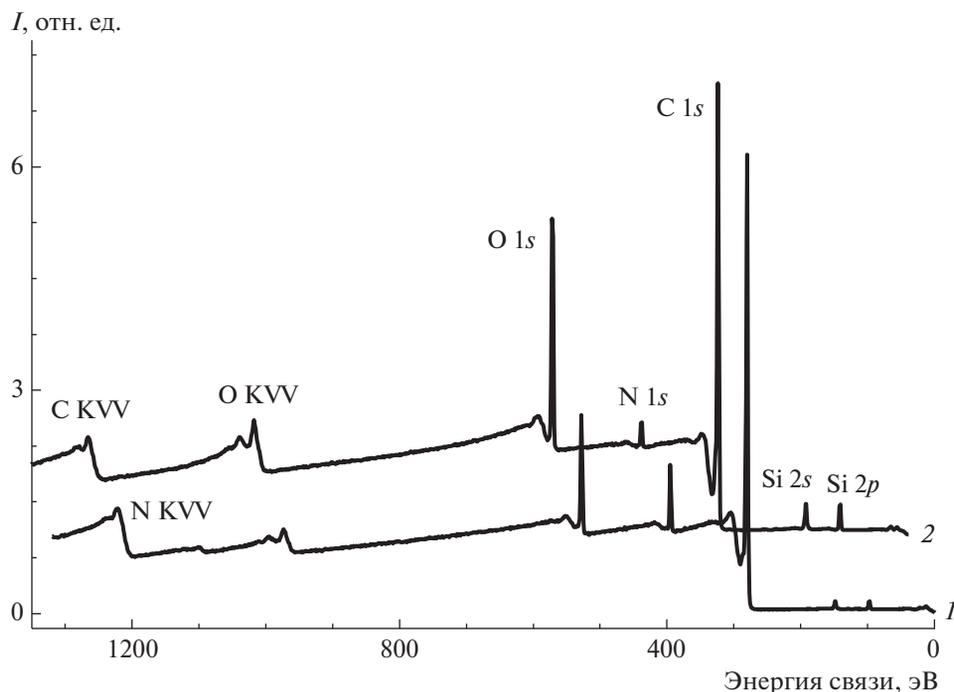


Рис. 1. Обзорные спектры образцов Р-а (1) и полиР-а (2). Для удобства восприятия спектры смещены относительно друг друга. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

упругих потерь энергии электронов проводили по методу Ширли. Концентрацию элементов рассчитывали с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности по данным фирмы производителя, входящих в программное обеспечение спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полимеризации Р-а методом РФЭС

В обзорных спектрах РФЭС исследованных образцов, представленных на рис. 1, наряду с пиками, входящими в их состав атомов (С, N, O), присутствуют незначительные по интенсивности пики примесных атомов кремния, хотя по элементному составу его нет по крайней мере до 0.5%-ного содержания (табл. 1).

Мы полагаем, что наличие кремния в образцах мономера и полимера обусловлено примесью, не удаляемой при очистке полимера, полидиметилсилоксановой смазки или материала липкой ленты, используемой для закрепления образцов при измерении. В связи с этим рассмотрение приведенных ниже спектров РФЭС проведено с учетом возможного содержания атомов кремния, тем более что наличие на рентгенофотоэлектронных спектрах малоинтенсивных пиков данного элемента не влияло на точность анализа.

Очищенный перекристаллизацией из ацетона Р-а полимеризовали на воздухе в алюминиевых и

медных формах, ступенчато повышая температуру. Полученные образцы измельчали в форме и исследовали с помощью РФЭС.

Интерпретация спектров высокого разрешения С 1s основана на структурных химических формулах и данных по значениям сдвигов энергии связи различных элементов [10].

При разложении спектров С 1s на компоненты учитывали относительную концентрацию химических групп, образующих мономер и полимер. На рис. 2 представлены результаты выделения в спектре С 1s различных химических состояний атомов углерода.

Спектр С 1s мономера (рис. 2а) описан суммой семи пиков с энергиями связи 285.03, 286.18, 286.6, 287.4, 289.44, 291.8 и 292.88 эВ и шириной пиков 1.05, 0.75, 0.85, 1.2, 0.7, 1.4 и 1.2 эВ. Эти пики приписаны группам С–С/С–Н, С–N, С–O, N–C–O, C(O)O и сателлиту “встряхивания” (shake-up satellite), обусловленному присутствием ароматического углерода.

Интерпретация спектра С 1s полимера (рис. 2б, табл. 2) основывалась на химической структурной формуле и данных, полученных для спектра мономера, но с добавлением состояния С–Si, исходя из результатов количественного анализа спектров РФЭС. При сравнении спектров мономера и полимера в последнем содержание групп C(O)O увеличивается, вероятно, из-за окисли-

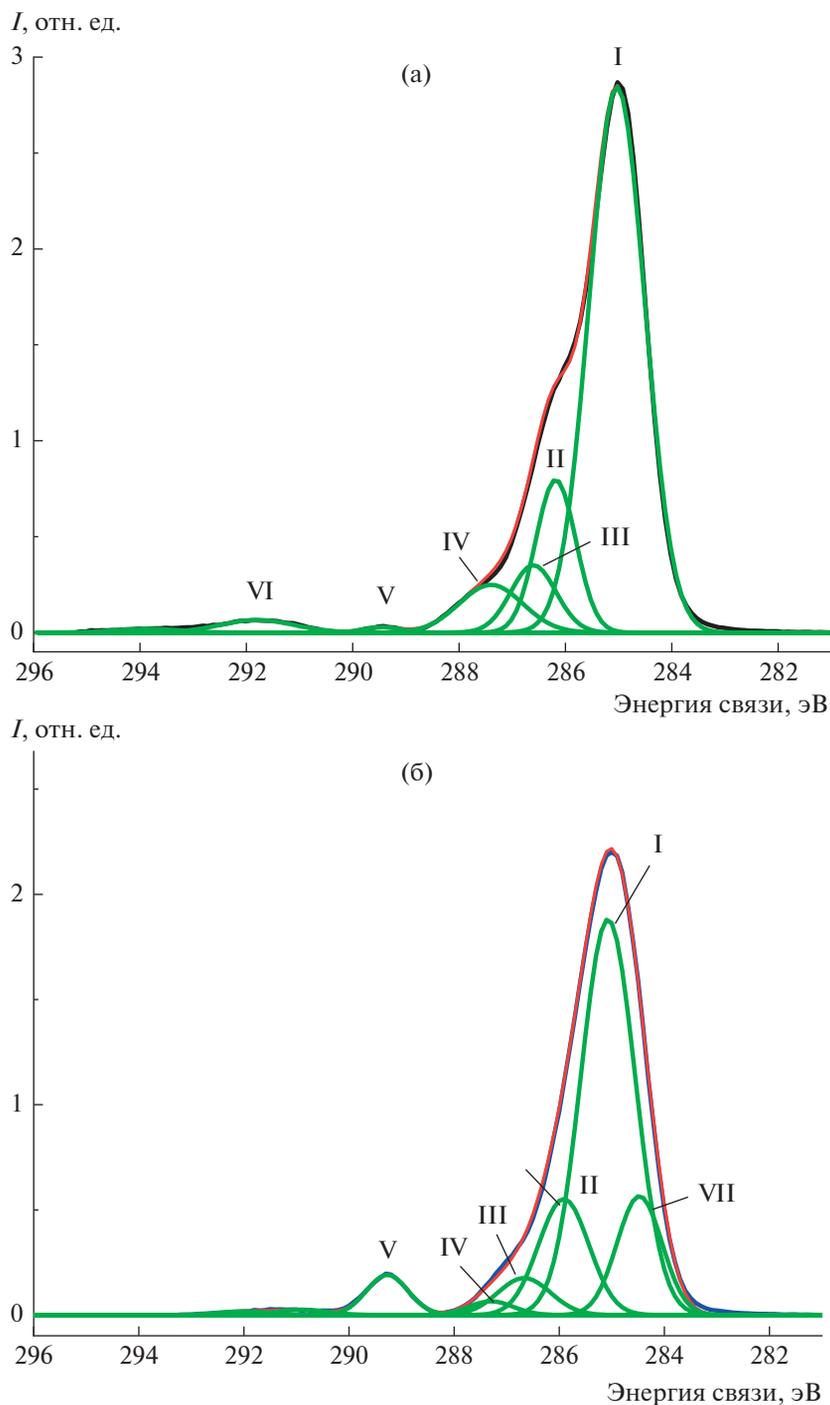


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры C 1s мономера (а) и полимера на его основе (б). Здесь и на рис. 4 обозначения пиков по табл. 2.

тельных процессов при термической полимеризации на воздухе.

Результаты элементного анализа согласуются с теоретическими расчетами содержания атомов в полученных образцах Р-а и полиР-а (табл. 1). Из результатов элементного анализа следует, что полученные данные хорошо соотносятся с расчи-

танными значениями содержания атомов в образцах. Однако в полимере на 1% больше кислорода, и в нем же несколько ниже содержание углерода и водорода. Очевидно, это обусловлено, хотя и в незначительной степени, указанными выше окислительными процессами при полимеризации мономера в воздушной атмосфере.

Таблица 2. Данные анализа спектров C 1s для P-а и полиP-а

Пик	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-а	полиP-а	P-а	полиP-а	
I	285.03	285.07	69.57	58.16	C–C/C–H
II	286.18	285.91	13.91	15.86	C–N
III	286.60	286.66	6.96	5.29	C–O
IV	287.40	287.30	6.96	1.67	N–C–O
V	289.44	289.27	0.46	4.54	C(O)O
VI	291.80	–	2.14	–	Sat1
VII	–	284.47	–	14.48	C–Si

Из сравнения спектров C 1s мономера и полимера видно существенное различие в интенсивностях сигналов IV и V, соответствующих группам N–C–O и C(O)O. Уменьшение относительной концентрации групп N–C–O соответствует раскрытию бензоксазинового цикла, тогда как увеличение концентрации групп C(O)O указывает на протекание окислительных процессов, а не только на образование групп C–OH.

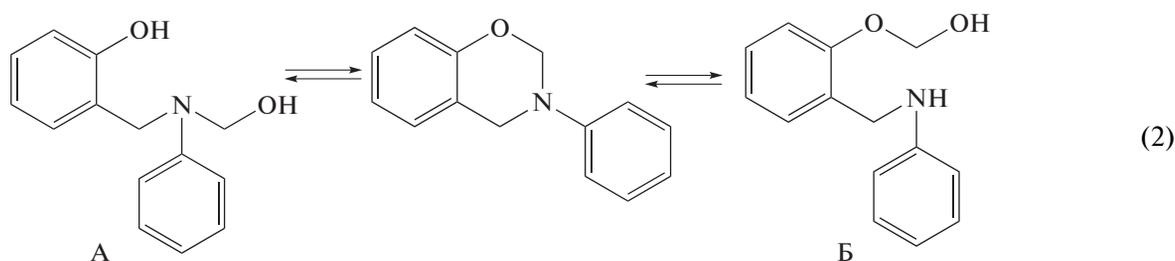
Сателлиты, присутствующие в спектрах C 1s, N 1s и O 1s в области высоких энергий связи (рис. 3), являются идентификаторами ароматичности и остаточных оксазиновых звеньев. То, что в спектре O 1s полимера нет сателлита с энергией связи около 540 эВ, свидетельствует об отсутствии бензоксазинового цикла и полностью прошедшей полимеризации. В то же время в спектре N 1s после полимеризации соответствующий сателлит сохраняется, что может указывать или на появление иминной связи C=N, или отражать связь Ph–N, как это наблюдалось в случае poly(4-nitrostyrene) [10]. Однако следует отметить, что не во всех случаях связь Ph–N проявляется в фотоэлектронных спектрах в виде сателлитов.

Из сравнения спектров N 1s мономера и полимера (рис. 3) видно, что основной пик в спектре полимера имеет большую ширину и, по крайней мере, должен включать два состояния атома азота. Кроме того, поскольку отношение интенсив-

ностей сателлита и основного пика в спектре N 1s мономера является характеристическим для бензоксазинового цикла, его величина должна сохраняться и для соответствующего компонента в спектре полимера (остаточные оксазиновые кольца). Также должен сохраниться и энергетический интервал между сателлитом и основным пиком. На рис. 4 и табл. 3 приведены результаты аппроксимации спектров N 1s образцов мономера и полимера. Характеристики пиков, полученные для спектров мономера, использовали в качестве первого приближения при описании спектра полимера [10–14].

Спектр N 1s мономера представлен тремя пиками с энергиями связи 399.92, 400.87 и 406.51 эВ и шириной пиков 0.98, 1.35 и 1.67 эВ. Эти пики приписаны атомам азота в бензоксазиновом цикле (N–C–O), связи C–NH–C и сателлиту, обусловленному присутствием атомов азота в бензоксазиновом цикле [15–18].

Как известно [20], полимеризация большинства гетероциклических мономеров начинается с образования активных центров за счет взаимодействия с активатором или катализатором (вода, спирты, кислоты, амины и т.д.). В случае термической полимеризации монобензоксазина P-а на воздухе возможен его гидролиз по схеме



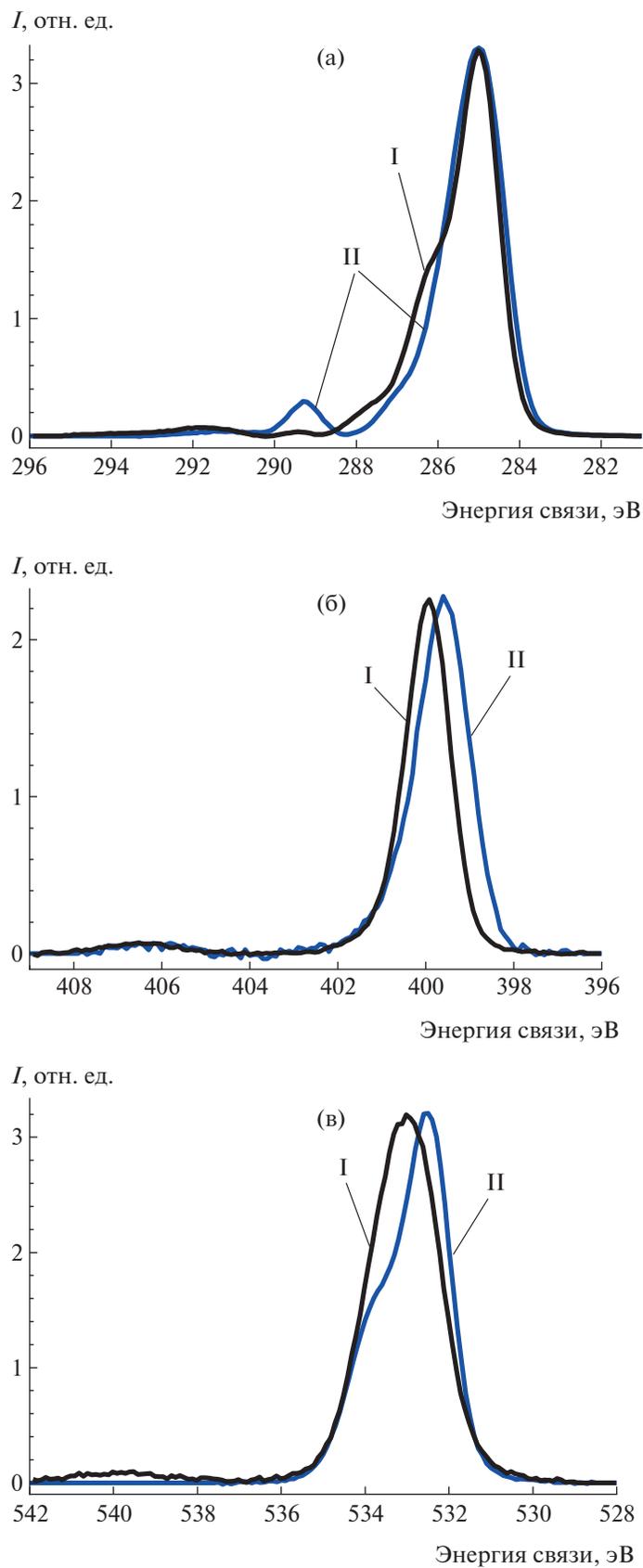


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры C 1s (а), N 1s (б) и O 1s (в) мономера (I) и полимера (II).

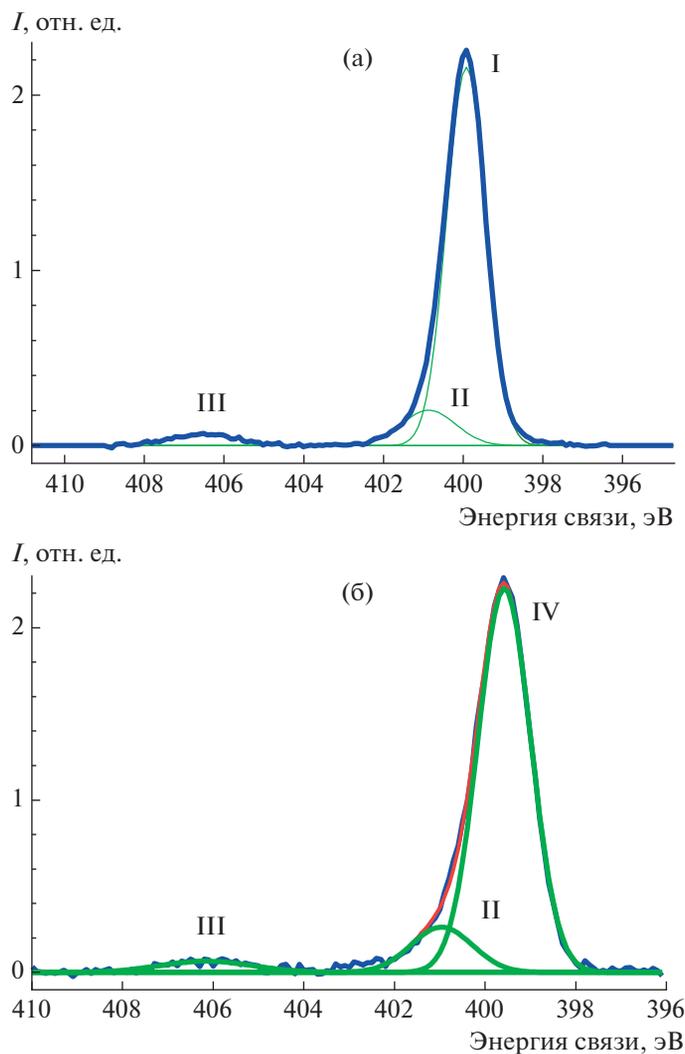
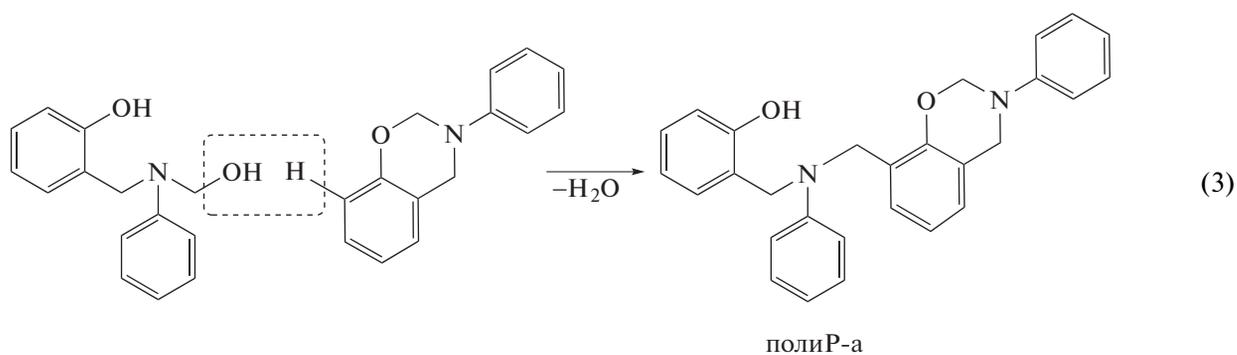


Рис. 4. Разложение на компоненты фотоэлектронных спектров N 1s образцов мономера (а) и полимера (б).

Промежуточные переходные соединения с метилольными группами у атома азота (А) или уг-

лерода (Б) могут реагировать с исходным Р-а по схеме

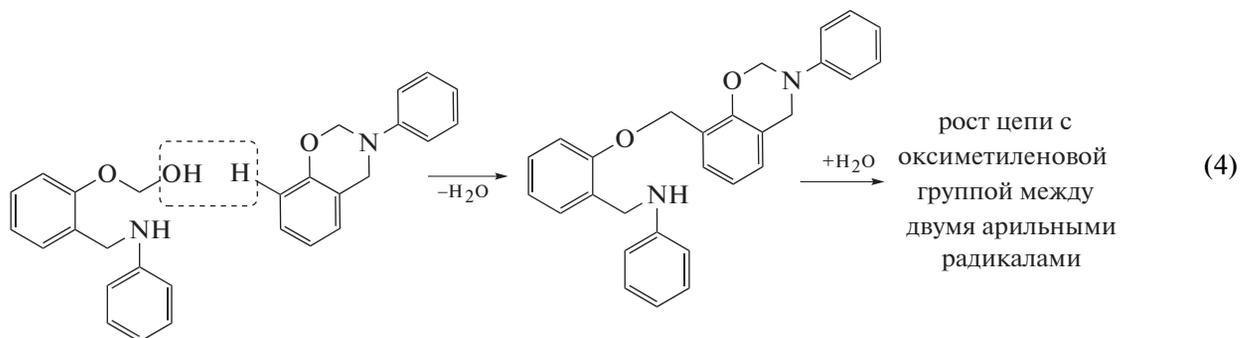


с образованием полиР-а, или с метилольной группой соединения Б с формированием молекул

со связью NH, зафиксированной на спектре РФЭС (рис. 4, табл. 3) по схеме

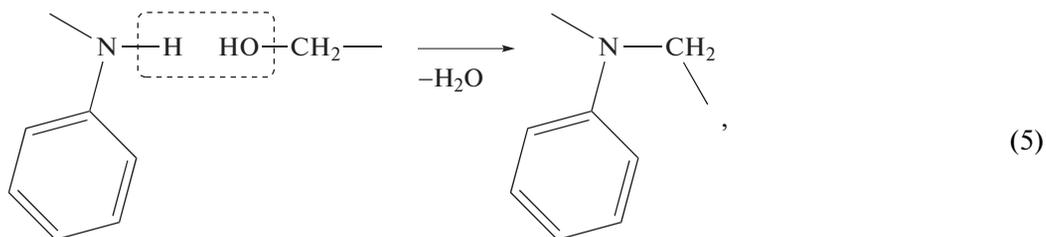
Таблица 3. Данные анализа спектров N 1s для Р-а и полиР-а

Пик	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	Р-а	полиР-а	Р-а	полиР-а	
I	399.92	—	84.76	—	N–C–O
II	400.87	400.95	10.90	11.48	C–NH–C
III	406.51	406.16	4.34	4.28	Sat
IV	—	399.57	—	84.24	C=N



В данном случае в отличие от полиР-а фенольные радикалы оказываются соединенными оксиметиленовой связью, при этом в молекуле полимера должны отсутствовать фенольные гидроксилы.

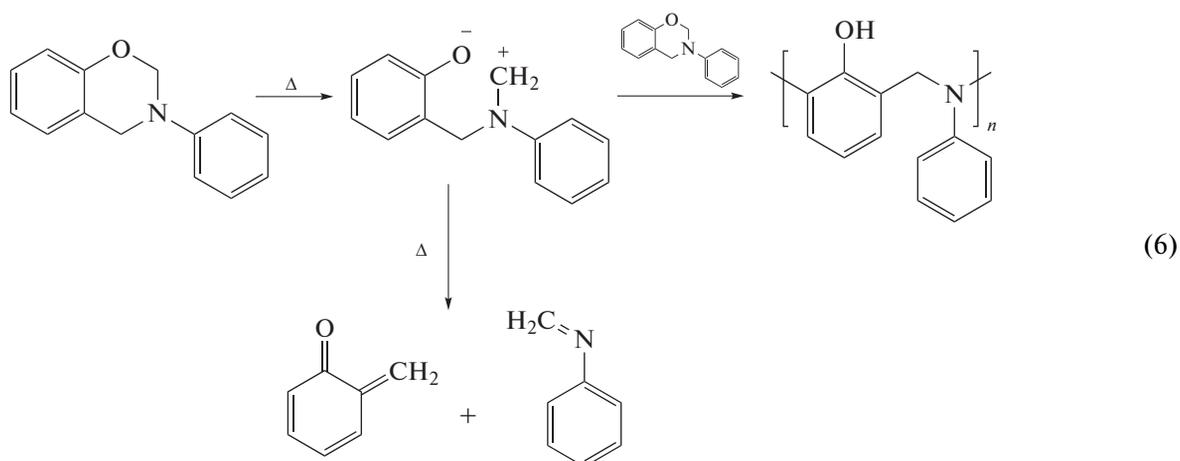
Нельзя исключить и возможного взаимодействия группы NH соединения Б с метилольными группами по схеме



приводящие к образованию полиР-а.

На основании представленных выше результатов можно предположить, что при термической полимеризации бензоксазина Р-а наряду с раскрытием оксазинового кольца и последующей

атакой другой молекулы бензоксазина протекают побочные процессы деструкции атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями по схеме



Образование таких побочных соединений происходит благодаря как физически, так и химически адсорбированной воде, которую не представляется возможным удалить из мономера Р-а даже в сверхвысоком вакууме. В результате чего выход полиР-а после отверждения составляет 78%. Полученные данные хорошо согласуются с работами Н. Ishida и его коллег [4, 7].

Таким образом, метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии позволил выявить наличие в образцах полибензоксазина, синтезированных термической полимеризацией 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина, различных функциональных групп, образующихся при гидролизе и окислении гидроксиметильных групп – это хинонметидные, а также фрагменты соединений с иминной связью. Последние являются ответственными за реакции межмолекулярной сшивки макромолекул и нерастворимость трехмерного полимера.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10242) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-00697-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holly F.W., Cope A.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 11. P. 1875.
2. *Chirachanchai S., Laobuthee A., Phongtamrug S.* // J. Heterocycl. Chem. 2009. V. 46. № 4. P. 714.
3. *Laobuthee A., Chirachanchai S., Ishida H., Tashiro K.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 41. P. 9947.
4. *Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H.* // Polymers. 2021. V. 13. № 8. P. 1260.
5. *Zhen H., Yang H., Wang M., Lu G., Liu Y., Run M.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 13. P. 2325.
6. *Sini N.K., Endo T.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 22. P. 8466.
7. *Ohashi S., Cassidi F., Huang S., Chiou K., Ishida H.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 46. P. 7177.
8. *Andreu R., Reina J.A., Ronda J.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 10. P. 3353.
9. *Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I.Yu., Kireev V.V.* // Polymers. 2020. V. 12. № 6. P. 1225.
10. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 database. Chichester; New York: Wiley, 1992.
11. *Zang Z., Chand Y., Yu Y., Zhang H., Xu L., Liu G.* // New J. Chem. 2020. V. 44. № 40. P. 17422.
12. *Gao X., Sun X., Zhang H., Liu G.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 7. P. 1219.
13. *Zhang H., Gu W., Zhu R., Ran Q., Gu Y.* // High Temperature Mater. Proc. 2015. V. 34. № 3.
14. *Zhang M., Chen M., Reddeppa N., Xu D., Jing Q., Zha R.* // Nanoscale. 2018. V. 10. № 14. P. 6549.
15. *Wang P., Xia L., Jian R., Ai Y., Zheng X., Chen G., Wang J.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 149. P. 69.
16. *Wang J.-S., Wang D.-Y., Liu Y., Ge X.-G., Wang Y.-Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. № 4. P. 2644.
17. *Peng C., Gao C., Yuan Y., Wu Z., Zhou D.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 157. P. 131.
18. *Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Gengembre L.* // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 120. № 1–2. P. 15.
19. *Ishida H., Froimowicz P.* Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. Elsevier, 2017.
20. *Купеев В.В.* Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров. М.: Юрайт, 2013.

УДК 541.64:547.455

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И 2-ДЕОКСИ-2-МЕТАКРИЛАМИДО-D-ГЛЮКОЗЫ С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

© 2023 г. Е. Ф. Панарин^а, О. Н. Журавская^{а,*}, А. А. Штро^б

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

^бНаучно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородинцева
197376 Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 15/17, Россия

*e-mail: efra99@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Исследована радикальная сополимеризация в воде стиролсульфоната натрия с винилсахаридом 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозой. Определены константы относительной активности, которые составили для стиролсульфоната натрия $r_1 = 1.58 \pm 0.05$, для 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы $r_2 = 0.18 \pm 0.01$. Синтезированы водорастворимые сополимеры разного состава с варьируемой молекулярной массой, обладающие высокой противовирусной активностью.

DOI: 10.31857/S2308113923700390, EDN: WYTLPP

Респираторные вирусные инфекции остаются важной проблемой здравоохранения, несмотря на значительные достижения вакцинотерапии. Появление устойчивых к вакцинам штаммов происходит очень быстро. Кроме того, транспортировка и хранение вакцин требует соблюдения жесткого температурного режима. В условиях сезонных респираторных вирусных инфекций особенно актуальна потребность в новых эффективных средствах противовирусной химиотерапии. Решение этой задачи заключается в поиске и разработке новых низкоотоксичных противовирусных средств широкого спектра действия. Среди перспективного класса противовирусных веществ особый интерес представляют высокомолекулярные соединения. Еще в середине XX века было найдено, что некоторые водорастворимые синтетические полимеры обладают противовирусной активностью: анионные полиэлектролиты, полиакриловая и полиметакриловая кислоты, сополимеры малеинового ангидрида, полимерные производные *n*-аминосалициловой кислоты, полимеры, содержащие сульфо- и фосфатные группы [1–7]. Высокую противовирусную активность демонстрируют и природные полимеры — сульфаты и фосфаты полисахаридов [8, 9]. Их активность обусловлена способностью блокировать взаимодействие вирусов с клеткой “хозяина”, индуцировать выработку организмом интерферона, активировать макрофаги и стимулировать вы-

работку неспецифической резистентности организма к внешним инфекциям. Среди большого числа различных полианионов наиболее подробно изучен полистиролсульфонат [9, 10], действующий на респираторные вирусы. Он особенно активен как анти-ВИЧ агент, обладает широким спектром действия против заболеваний, передающихся половым путем. Модификация полистиролсульфоната путем введения в его структуру звеньев иного строения представляет интерес с целью установления влияния химического строения сополимера на противовирусную активность и поиска новых полимеров с улучшенным спектром действия и более высокой активностью.

Цель настоящей работы заключалась в модификации полистиролсульфоната путем сополимеризации стиролсульфоната натрия (M_1) с нейтральным гидрофильным мономером 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозой (M_2), синтезе новых сополимеров различного состава и варьируемой молекулярной массой, а также исследовании их противовирусной активности и цитотоксичности.

В работе использовали стиролсульфонат натрия (СС-Na) — фирмы “Aldrich” (Германия). Инициатор 2,2-азо-бис-метилпропионамидиндигидрохлорид (МПХ) фирмы “Aldrich” (Германия).

Мономер 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкоза (МАГ) получали по известному методу

Таблица 1. Выход и ММ сополимеров СС-На (растворитель вода, $[M_1] + [M_2] = 20$ мас. %, МПХ – 3 мас. %, $T = 60^\circ\text{C}$, продолжительность 24 ч)

Содержание МАГ в исходной смеси, мол. %	Выход, мас. %	Содержание звеньев M_2 в сополимере, мол. %	$[\eta]^{25}$ в 0.2 NaCl, дл/г	$M \times 10^{-3}$
10	61	23	1.45	850
20	66	29	1.25	690
30	68	34	1.0	490
50	88	51	1.10	570
0*	90	–	0.63	255

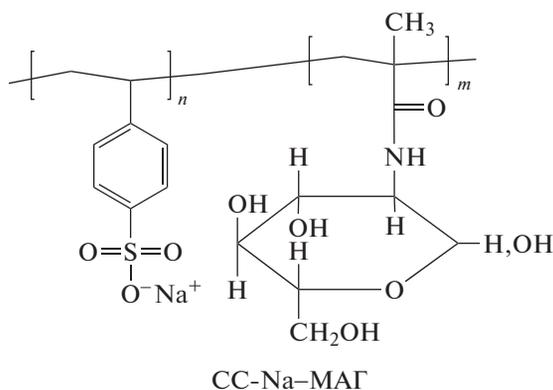
*Гомополимер ПСС-На синтезирован методом радикальной полимеризации в ДМФА в присутствии 1 мас. % ДАК.

Кляйна [11] ацилированием глюкозамина солянокислого метакрилоилхлоридом в присутствии триэтиламина. После его перекристаллизации $T_{пл} = 197–198^\circ\text{C}$, что соответствует литературным данным.

Сополимеры СС-На–МАГ с разным мольным соотношением и молекулярной массой синтезировали свободнорадикальной полимеризацией в воде, применяя водорастворимый инициатор МПХ, в атмосфере аргона и запаянных ампулах при температуре 60°C в течение 1 суток. Сополимеры очищали от низкомолекулярных компонентов диализом против воды с использованием по-

лупроницаемой мембраны фирмы “Биолот” (предел пропускания 1 кДа) и выделяли путем лиофильной сушки. Условия сополимеризации и характеристики полученных сополимеров СС-На–МАГ представлены в табл. 1.

Характеристическую вязкость определяли при 25°C в 0.2 М NaCl на вискозиметре Уббелодде. Диапазон молекулярной массы сополимеров находили по уравнению Марка–Куна–Хаувинка для полистиролсульфоната натрия (ПСС-На) в 0.2 М NaCl при 25°C : $[\eta] = 1.17 \times 10^{-2} \times M^{0.69 \pm 0.06} \text{ см}^3/\text{г}$ [12].



Для оценки относительной активности СС-На и МАГ сополимеризацию проводили до степени превращения 10 мас. % при исходном мольном соотношении сомономеров от 90 : 10 до 10 : 90. При вычислении относительной активности сомономеров использовали математическую обработку экспериментальных данных с помощью метода Файнемана–Росса [13]. На рис. 1 представлена зависимость состава сополимеров СС-На и

МАГ от состава исходной смеси сомономеров. Для СС-На значение r_1 составило 1.58 ± 0.05 , для МАГ величина $r_2 = 0.18 \pm 0.01$. Значения r_1 и r_2 указывают на более высокую реакционную способность СС-На. Полученные сополимеры обогащены звеньями СС-На.

Состав сополимеров определяли с помощью УФ-спектроскопии при длине волны 260 нм на приборе “SHIMADZU UV-1280”. ИК-спектры

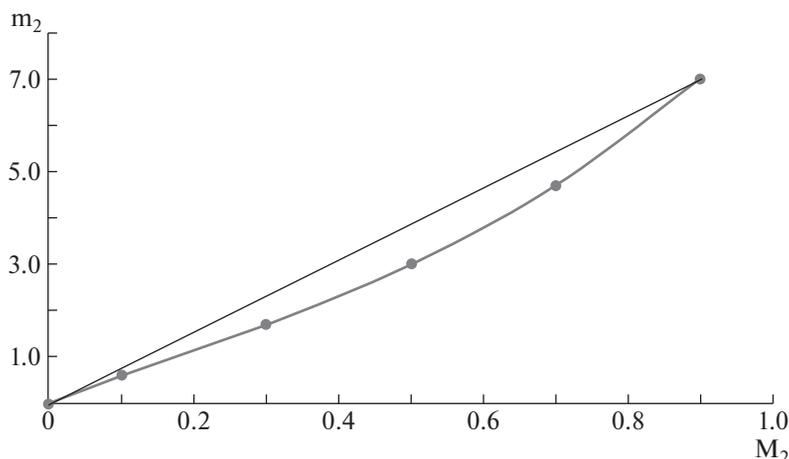


Рис. 1. Диаграмма составов сополимеризации СС-На-МАГ. m_2 – мольная доля МАГ в сополимере, M_2 – мольная доля МАГ в смеси мономеров.

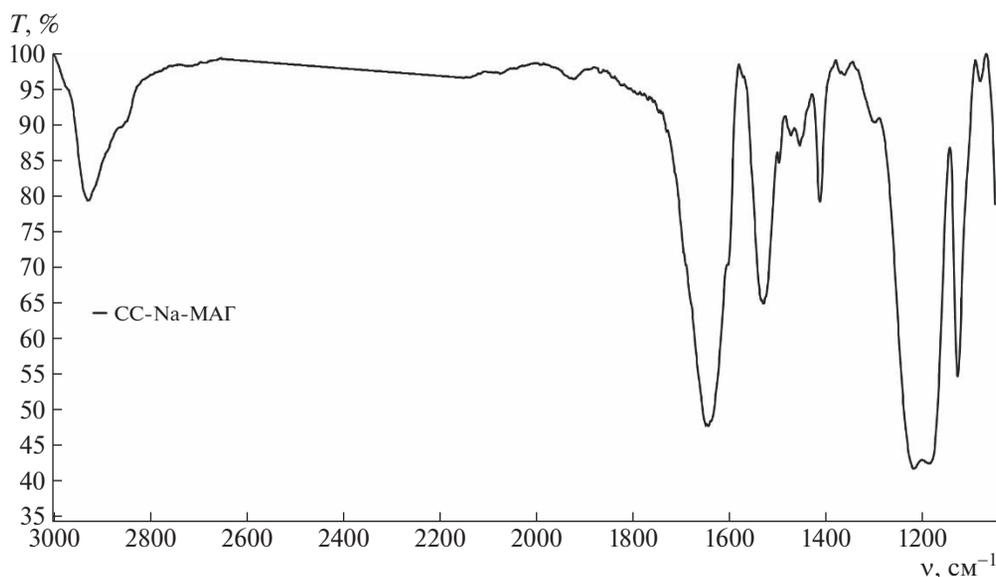


Рис. 2. ИК-спектр сополимера СС-На-МАГ состава 49 : 51 мол. %.

регистрировали на спектрометре фирмы “SHIMADZU” “IRAFFINITY-1S” в таблетках KBr (рис. 2). В спектрах сополимеров ССNa–МАГ имеются полосы, характерные для обоих типов звеньев. О наличии звеньев СС-На судили по поглощению при $\sim 1450\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, соответствующему бензольному кольцу. В спектрах сополимеров присутствуют полосы поглощения, относящиеся к звеньям S=O ($1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Звеньям МАГ соответствуют полосы колебаний групп CH_3 - и CH_2 - при 2900 и 1550 см^{-1} . Имеются также полосы Амид I (1650 см^{-1}) и Амид II (1524 см^{-1}); колебаниям пиранозного кольца отвечает полоса 1000 см^{-1} .

Строение сополимеров подтверждали дополнительно методом спектроскопии ЯМР ^1H (400 МГц , D_2O). В спектрах сополимеров наблюдаются сигналы протонов гликозильного кольца звеньев МАГ ($\delta_{\text{H}} = 0.9\text{--}2.0, 3.3\text{--}3.8, 4.6\text{--}5.2$ м.д.), а также сигнал протонов бензольного кольца $\delta_{\text{H}} = 7.4$ м.д.

Для определения цитотоксичности и противовирусной активности брали клеточную культуру НЕР-2, эпидермоидную карциному гортани человека, коллекции клеточных культур ФГБУ “НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева”. В работе использовали респираторно-синцитиальный вирус

Таблица 2. Показатели цитотоксичности (ЦТД₅₀) и противовирусной активности (ЭД₅₀) синтезированных сополимеров СС-Na-МАГ

Содержание МАГ в исходной смеси, мол. %	$M \times 10^{-3}$	ЦТД ₅₀ , мкг/мл	ЭД ₅₀ , мкг/мл	Химиотерапевтический индекс
23	850	37.3	1.0	39
29	690	35.6	0.3	137
34	490	90.5	1.1	82
51	570	110	5.7	19
0	255	163	3.5	47

человека штамм А2, полученный из лаборатории биотехнологии диагностических препаратов, далее накопленный на культуре клеток НЕР-2, его хранили при температуре -80°C . Показатель цитотоксичности (ЦТД₅₀) полимеров оценивали по жизнеспособности клеток при помощи микро-тетразолиевого теста [14]. Противовирусную активность определяли методом иммуноферментного анализа (ИФА). Готовили серию трехкратных разведений полимеров [15]. Критерием оценки противовирусной активности является статистически значимое снижение титра вируса в клетках при применении полимера по сравнению с контролем. На основании этих данных производили расчет ЭД₅₀. Чтобы оценить перспективность применения сополимеров, в качестве противовирусного средства использовали такой показатель, как химиотерапевтический индекс, равный отношению значений ЦТД₅₀ к ЭД₅₀. Вещества, имеющие химиотерапевтический индекс более 8, считались перспективными.

Из представленной табл. 2 следует, что гомополимер СС-Na и все синтезированные сополимеры проявляют высокую противовирусную активность, их цитотоксичность и активность зависят от состава сополимера и понижаются при повышении содержания звеньев винилсахарида. Соплимеры с составом СС-Na-МАГ, равным 71–29 и 66–34 мол. %, имеющие наиболее высокий химиотерапевтический индекс по сравнению с гомополимером, представляют интерес для дальнейшего углубленного изучения.

Таким образом, в работе исследована радикальная сополимеризация стиролсульфоната натрия с метакриламидоглюкозой в воде, определены константы относительной активности сомономеров, синтезированы сополимеры разного состава с варьируемой молекулярной массой. Установлена их высокая противовирусная актив-

ность в отношении респираторного-синцитиального вируса человека.

Авторы выражают благодарность В.В. Глебенковой, принимавшей участие в экспериментальной части работы.

Работа выполнена по госзаданию, химическая часть – регистрационный номер проекта 122012100171-8, биологические эксперименты – регистрационный номер проекта НИОКТР в ЕГИСУ НИОКТР 121051900142-0 “Генетическая и антигенная вариабельность современных штаммов респираторно-синцитиальных вирусов (РСВ), циркулирующих на территории Российской Федерации”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Regelson W.U.* // Adv. Chemotherapy. 1968. V. 3. P. 303.
2. *Зейтленок Н.А., Вильнер Л.М., Трухманов Л.Б., Кропачев В.А., Родин И.М., Маркелов Т.М., Гольдфарб М.М.* // Вопросы иммунологии. 1968. № 4. С. 401.
3. *Ершов Д.И., Виноградов И.А., Козловский М.М., Пендарский В.А., Стоцкая Л.Л.* // Полимеры медицинского назначения. М.: ИНХС, 1988. С. 11.
4. *Абдуходжаев Т.С., Кропачев В.А., Трухманова Л.Б., Вильнер Л.М.* // Физиологически активные полимерные вещества. Ташкент. Изд-во ТашГУ, 1976. С. 170.
5. *De Clerg E.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1998. V. 63. P. 450.
6. *Schandck F., Riber C.F., Rucker A.* // Adv. Healthcare Mater. 2017. V. 6. № 23. P. 1700748.
7. *Зарубаев В.В., Бучков Е.В., Назарова О.В., Золотова Ю.И., Панарин Е.Ф.* // Докл. биохим. биофиз. 2022. Т. 506. С. 227.
8. *Jabeen M., Dutot M., Fagon R., Verrier B., Monge C.* // Pharmaceutics. 2021. V. 13. № 5. P. 733.

9. *Anderson A., Feathergill K., Diao X., Cooper M., Kirkpatrick R., Spear P., Waller D., Chany C., Doncel G., Herold B., Zaneveld L.* // *J. Andrology*. 2000. V. 21. № 6. P. 862.
10. *Контаров Н.А., Ермакова А.А., Гребенкина Н.С., Юминова Н.В., Зверев В.В.* // *Вопр. вирусологии*. 2015. Т. 60. № 4. С. 5.
11. *Klein J., Herzog D.* // *Makromol. Chem.* 1987. V. 188. № 6. P. 1217.
12. *Pavlov G.M., Zaitseva I.I., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F.* // *Macromol. Chem. Polym. Mater.* 2006. V. 79. № 9. P. 1490.
13. *Fineman M., Ross S.D.* // *J. Polym. Sci.* 1950. V. 5. № 2. P.259.
14. *Niks M., Otto M.* // *J. Immunol. Methods*. 1990. V. 130. P. 149.
15. *Reed L.J., Muench H.* // *J. Am. Hygiene*. 1983. V. 27. P. 493.

УДК 541.64:547.495.9

ЭПОКСИ-АМИННЫЕ СИСТЕМЫ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГУАНИДИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

© 2023 г. И. Н. Сенчихин^{а,*}, М. С. Меркулова^б, И. П. Седишев^б,
Н. Э. Грамматикова^с, О. Я. Урюпина^а, Е. К. Уродкова^а, Е. С. Жаворонок^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

^бМИРЭА – Российский технологический университет
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

^сНаучно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе
119021 Москва, Большая Пироговская ул., 11, Россия

*e-mail: isenchikhin@gmail.com

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 07.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Для создания новых полимерных покрытий, подавляющих жизнедеятельность патогенных микроорганизмов, предпринята попытка модификации эпокси-аминных систем реакционноспособными производными мономерами на основе гуанидина. Предварительное химическое взаимодействие этих веществ с эпоксидным компонентом дает возможность ковалентно вводить их в эпокси-аминную сетку для обеспечения пролонгированного действия покрытия. Синтезированные гидро-салицилат, гидро-4-аминосалицилат, гидро-5-сульфосалицилат и дигидро-5-сульфосалицилат гуанидина охарактеризованы методами элементного и термического анализа. Определены значения степени замещения гидрохлорида на остаток органической соли и температуры начала термодеструкции в аргоне, а также температуры стеклования и плавления солей. Оценена растворимость синтезированных солей в диановом эпоксидном олигомере. Показано, что замена гидрохлорида на органический остаток заметно снижает температуру начала реакции с эпоксидным олигомером. Установлена средняя функциональность солей гуанидина в реакции с эпоксидным олигомером, и обнаружено, что в химическое взаимодействие вступает большинство групп N–H модификаторов, в ряде случаев – это остатки органических солей. Представлена стехиометрия бинарных систем гуанидин–эпоксидный олигомер, а также стехиометрия синтезированных аддуктов с олигомерным аминным отвердителем Jeffamine D-230. Полученные пленки в первичных испытаниях продемонстрировали выраженную бактериостатическую активность по отношению к метициллин-резистентным *S. epidermidis* уже при 1 мас. % гидросалицилата гуанидина, при этом значение показателя ингибирования пленкообразования составило 19.2%.

DOI: 10.31857/S2308113923700420, EDN: WZICAC

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и получение новых полимерных защитных покрытий в настоящее время является одной из актуальных научно-практических задач [1–3]. К востребованным материалам такого рода относятся эпоксидные композиции [4, 5]. Они образуют покрытия за счет химических процессов, приводящих к формированию трехмерных полимерных сеток, исключительно устойчивых к негативному воздействию окружающей среды. Для повышения защитных свойств покрытий эпоксидные композиции модифицируют различными соединениями (см., например, работы [6–8]), причем выраженные преимущества имеет модификация реакционноспособными веществами,

которые могут химически участвовать в формировании трехмерного полимера. Такой подход позволяет ковалентно зафиксировать модификатор в полимерной сетке и обеспечить его пролонгированное действие.

Серьезной проблемой покрытий, в том числе эпоксидных, эксплуатируемых в контакте с микроорганизмами (в частности, с патогенной микрофлорой), оказывается их ограниченная стойкость к биоповреждению [9–12]. Для улучшения этого показателя применяют различные неорганические и органические добавки, среди которых выделяют реакционноспособные гуанидинсодержащие модификаторы. Гуанидины и их производные характеризуются доказанной антимикроб-

Таблица 1. Основные характеристики эпоксидного олигомера и отвердителя

Олигомер	M_n	Среднее число звеньев в молекуле	$f_3/f_{NH}/f_{OH}$	T_g (ДСК, $w^+ = 10$ град/мин), К
Epikote 828	376	0.12	1.99/–/0.13	255
Jeffamine D-230	230	2.69	–/3.99/0.01	200

Примечание. f_3, f_{NH}, f_{OH} – средняя функциональность по эпоксидным, –NH– и –OH-группам; w^+ – скорость нагревания.

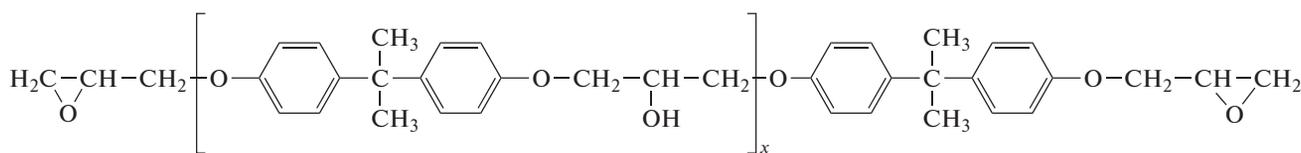
ной (антивирусной, спороцидной, фунгицидной), инсектицидной, пестицидной, альгицидной, цитотоксической и противовоспалительной активностью, одновременно воздействуя на аэробную и анаэробную микрофлору [13–18]. Водорастворимые полимерные производные гуанидинов находят широкое применение в качестве действующего вещества в составе многих дезинфицирующих средств, используемых в сельскохозяйственном производстве и медицине [19, 20]. Однако гуанидинсодержащие полимеры, как правило, плохо растворимы в органических средах – эпоксидных составах, что не позволяет вводить их в концентрации, достаточной для обеспечения выраженной биологической активности. Проведенные исследования [21–23], посвященные направленной модификации гуанидинсодержащих олигомеров за счет синтеза солей с различными органическими кислотами, позволили повысить их растворимость в эпокси-аминных системах и получить в результате однородные гомогенные покрытия. Однако полностью отказаться от использования органического растворителя для таких систем не удалось. Иным способом повышения растворимости модификатора в эпокси-аминной системе может быть снижение его молекулярной массы, вплоть до мономера гуанидина. Мономерный гуанидин, имеющий аминогруппы, сам способен химически реагировать с эпоксидными олигомерами, а его производные – органические соли – могут обеспечивать дополнительный биологический эффект за счет наличия остатка органической кислоты. Влияние природы такого

остатка на дыхательную активность модельных микроорганизмов было представлено в работе [22].

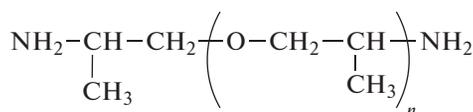
Среди органических солей олигомерных гуанидинсодержащих модификаторов, синтезированных и исследованных ранее [21–25], наилучший биологический эффект продемонстрировали соли с салициловой кислотой и ее производными. Таким образом, получение новых солей гуанидина, салициловой кислоты и ее производных для направленной ковалентной модификации эпокси-аминных покрытий является важным шагом в разработке эффективных полимерных покрытий с биоцидными свойствами, что и стало целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

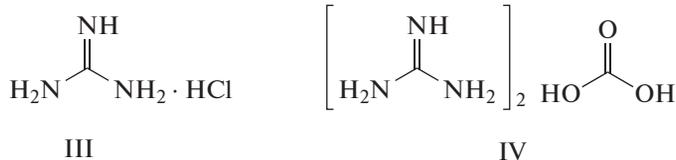
В качестве базовых объектов исследования использовали диановый эпоксидный олигомер Epikote 828 (“Hexion”, США) (I), олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 (“Hunstman”, США) (II), а также коммерческие образцы гидрохлорида CAS 113-00-8 (III) и гидрокарбоната CAS 593-85-1 (IV) гуанидина фирмы “Merck”. Для получения других солей гуанидина применяли ароматические кислоты: салициловую (ГОСТ 247783), 4-аминосалициловую CAS 65-49-6 (“Aldrich”) и 5-сульфосалициловую CAS 97-05-2 (“Merck”). Перед проведением экспериментов диановый эпоксидный олигомер выдерживали в течение 3 ч при температуре 60°C для удаления кристаллитов. Некоторые характеристики эпоксидного олигомера и отвердителя представлены в табл. 1:



I



II



Синтез производных гуанидина осуществляли из водно-спиртового раствора гидрокарбоната гуанидина IV и эквивалентного количества соответствующей органической кислоты с удалением выделяющегося углекислого газа, а затем, и растворителя из реакционной смеси на вакуумном роторном испарителе. Полное удаление растворителей обеспечивали растиранием твердого остатка и дополнительной сушкой в вакуумном шкафу при остаточном давлении не более 10 торр и температуре до 60°C до постоянной массы. Данные загрузки компонентов для синтеза представлены в табл. 2.

Степень замещения гидрокарбоната на остаток органической кислоты рассчитывали из данных элементного анализа, проведенного на приборе "EA 1112" ("Thermo Finnigan Italia S.P.A.", Италия) по формуле

$$\alpha = \frac{n_{\text{практ}}}{n_{\text{теор}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $n_{\text{теор}}$ и $n_{\text{практ}}$ — теоретические и экспериментальные значения мольного содержания элемента.

ИК-спектры синтезированных солей измеряли в режиме НПВО с использованием кристалла ZnSe на спектрометре "Nicolet 6700" ("Thermo Fisher Scientific", США) в диапазоне волновых

чисел 550–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и усреднением 64 сканирований. Для приготовления образца порошок соли гуанидина помещали на поверхность кристалла ZnSe так, чтобы полностью ее покрыть, и прижимали штатным прессом.

Изучение теплофизических свойств солей гуанидина, особенностей их взаимодействия с эпоксидным олигомером, а также характеристик отвержденных систем проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термического гравиметрического анализа, используя приборы "DSC Q-100" и "TGA Q-500" ("TA Instruments", США), в динамическом режиме при постоянной скорости нагревания 10 град/мин. Обработку экспериментальных данных выполняли с помощью пакета программ "TA Universal Analysis 2000" (V4.5A). Отверждение композиций вели по оптимальному режиму, разработанному на основании ТТТ-диаграмм для данной эпокси-аминной системы [26, 27].

Биологическую активность отвержденных эпокси-аминных пленок исследовали путем формирования биопленок на поверхности полимера. Для этого применяли диски, вырубленные из исходных и модифицированных пленок. Диски помещали в чашки Петри и вносили инокулят *S. epidermidis* 21555 (MRSA) в титре 106 КОЕ/мл,

Таблица 2. Загрузка реагентов и выход продукта при синтезе органических солей гуанидина

Параметры	Синтезируемая соль гуанидина			
	гидро-салицилат	гидро-5-сульфосалицилат	дигидро-5-сульфосалицилат	гидро-4-аминосалицилат
Приготовление водного раствора гидрокарбоната гуанидина (IV)				
Гуанидин (IV), г (моль)	18.0 (0.10)	18.0 (0.10)	18.0 (0.10)	18.0 (0.10)
Вода, мл	50	50	50	50
Параметры	Органическая кислота			
	салициловая	5-сульфо-салициловая	5-сульфо-салициловая	4-амино-салициловая
Приготовление спиртового раствора органической кислоты				
Кислота, г (моль)	27.6 (0.20)	43.6 (0.20)	21.2 (0.10)	30.6 (0.20)
Объем этанола, мл	150	250	150	150
Выход органической соли гуанидина, г (%)	39.3 (99.7)	54.8 (98.9)	33.3 (99.1)	42.2 (99.5)

Таблица 3. Степень замещения солей гуанидинов по данным элементного анализа

Соль гуанидина	M, г/моль	Теоретическое значение/практическое значение/степень замещения			
		C	H	N	S
Гидросалицилат	197	48.73/48.87/100.30	5.62/5.74/102.10	21.31/15.16/100.80	–
Гидросульфосалицилат	277	32.77/32.68 /99.70	3.78/3.92/103.70	14.33/15.88/110.80	10.93/12.85/117.60
Дигидросульфосалицилат	336	30.68/27.81/90.60	4.58/5.09/111.10	23.85/27.56/115.60	9.10/10.21/112.20
Гидро- <i>n</i> -аминосалицилат	212	45.28/45.09/99.60	5.70/5.77/101.20	26.40/26.72/101.20	–

после чего инкубировали в стационарных условиях трое суток при температуре 36°C. Каждые 24 ч удаляли планктон, осторожно промывали физиологическим раствором не менее 3 раз, переносили в новые чашки Петри со свежей средой.

Анализ плотности (биомассы) биопленок (CV-тест) осуществляли окраской генцианвиолетом (0.1%-ный раствор). Диски промывали в физиологическом растворе для удаления не прикрепленных клеток, затем переносили в пробирки. Высушивали при температуре 50°C и вносили краситель до полного погружения дисков. Далее выдерживали 15 мин при комнатной температуре (25°C), удаляли краситель, промывали до получения неокрашенного промывного раствора. Диски сушили, элюировали краситель 70%-ным спиртом в течение 15–20 мин. Окрашенный спиртовой раствор переносили по 100 мкл в лунки планшета для иммунологического исследования. Измерение оптической плотности спиртового раствора выполняли при длине волны 580 нм на планшетном ридере “Bioscreen” с автоматизированной системой (“Labsystems”, Финляндия) с оригинальным программным обеспечением. Влияние концентрации органической соли гуанидина оценивали в процентах ингибирования пленкообразования γ относительно контроля:

$$\gamma = \left(\frac{OD_{\text{sample}}}{OD_{\text{blank}}} - 1 \right) \times 100\% \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из коммерчески доступного гидрокарбоната гуанидина синтезированы четыре соли, однако для оценки степени замещения гидрокарбоната на органическую кислоту метод спектроскопии ЯМР, как это было для олигогексаметиленгуанидина [22, 23], не подходит, так как по спектрам ЯМР ^1H корректно оценить соотношение гуанидин : остаток кислоты не удается из-за обменных процессов протонов гуанидина с остаточными протонами в растворителях (DMCO- d_6 или D_2O). В случае же спектров ЯМР ^{13}C даже в режиме Inverse Gate не удалось задать условия эксперимента, которые давали бы адекватные соотношения интегральных интенсивностей. Поэтому был ис-

пользован метод элементного анализа. В результате, определены соотношения основных элементов: углерода, водорода и азота, а для сульфосалицилатов – серы (табл. 3). Эти данные сравнивались со значениями, рассчитанными по теоретическим химическим формулам солей, и они оказались очень близки: отклонение не превышало 6%. Таким образом, можно полагать, что получены соли гуанидина и органических кислот с высокой степенью замещения.

Полученные соли изучены методом ИК-спектроскопии. ИК-фурье-спектры солей приведены на рис. 1. Отнесение полос поглощения в спектрах осуществлялось на основании литературных данных [28–31], результаты представлены в табл. 4. Установлено, что измеренные ИК-спектры содержат полосы поглощения, характерные для всех функциональных групп синтезированных солей: гидроксильных, аминных, карбоксильных, в том числе сульфо- и ароматических. Важно, что в спектрах всех синтезированных соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения ν_{as} и ν_s – COO^- . Полосы ν_{as} и ν_s , соответствующие колебаниям групп $-\text{SO}_3^-$, зарегистрированы в спектрах гидро-5-сульфосалицилата и дигидро-5-сульфосалицилата. Вместе с тем, в спектрах отсутствуют характерные полосы колебаний неинтегрированной карбоксильной группы. Присутствие в спектрах всех синтезированных соединений полос гуанидиния I и II также подтверждает их солеобразный характер. Таким образом, результаты спектральных исследований позволяют заключить, что все синтезированные продукты являются солями гуанидина и салициловой кислоты или ее производных.

Методами термоанализа были исследованы соли гуанидинов. На рис. 2 представлены термограммы ТГА, по которым оценены значения температуры деструкции образцов, и термограммы ДСК, показывающие, что синтезированные соли характеризуются не только переходами плавления, но и переходами кристаллизации и стеклования, т.е. являются частично кристаллическими, а не частично аморфными, в отличие от полностью кристаллического гуанидина гидрохлорида. Другими словами, наличие объемного остатка орга-

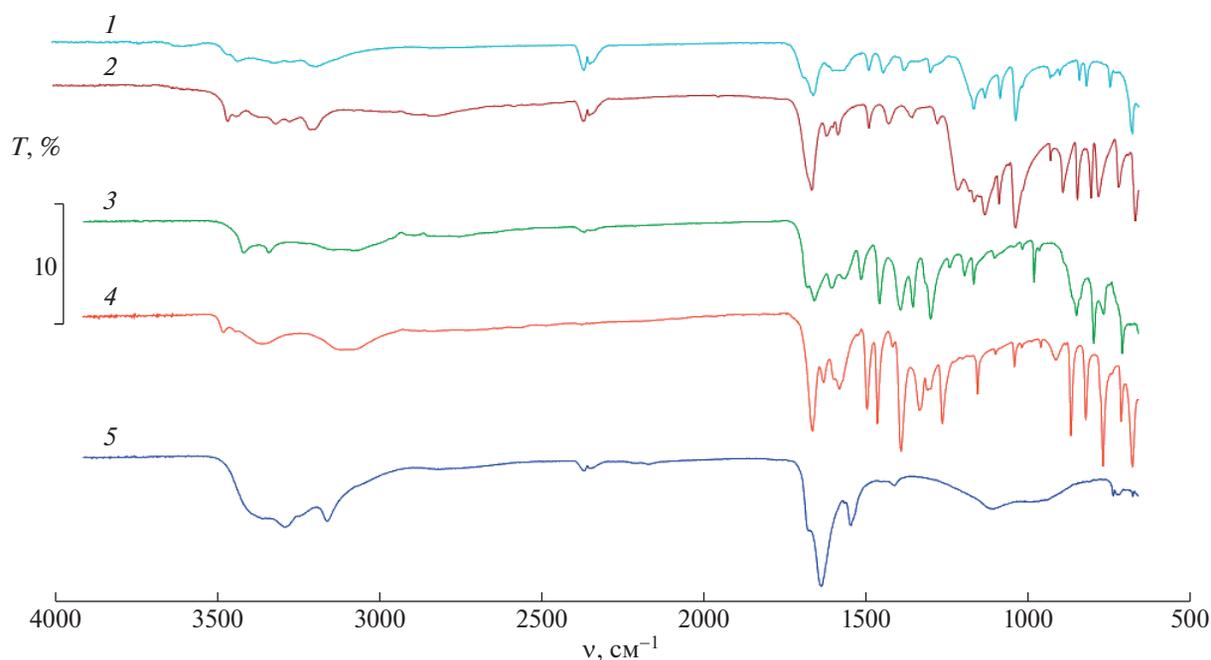


Рис. 1. ИК-спектры НПВО солей гуанидина: дигидросульфосалицилата (1), гидросульфосалицилата (2), гидро-*n*-аминосалицилата (3), гидросалицилата (4) и гидрохлорида (5).

нической кислоты затрудняет кристаллизацию солей гуанидина.

Значения температуры соответствующих переходов приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что температура плавления кристаллической части органических солей заметно ниже, чем для гуанидина гидрохлорида и гидрокарбоната, и, так же как температура стеклования, сильно меняется при изменении природы соли. Очевидно, что при наличии полярных сульфо- и аминогрупп межмолекулярные взаимодействия сильнее, обуславливая тем самым более высокие значения температуры переходов. Температура начала деградации от 140 до 250°C ограничивает последующий температурный режим ковалентного включения синтезированных солей в эпокси-аминные системы. Кроме того, из данных табл. 5 можно заключить, что для дальнейших исследований наиболее интересен гидросалицилат гуанидина, который переходит в жидкое состояние при более низких значениях температуры, при которых будет протекать химическое взаимодействие, и имеет достаточно высокую термостабильность.

Синтезированные и охарактеризованные соли гуанидина были введены в эпокси-аминные смеси. Предварительное изучение растворимости этих солей в эпокси-аминных системах показало, что при введении до 10 мас. % соли гуанидина она не выпадает в осадок, как в среде эпоксидного олигомера, так и среде отвердителя. Наиболее целесообразным способом введения соли в данной работе было ее растворение в амине с последую-

щим добавлением стехиометрического количества эпоксидного олигомера. Необходимо отметить, что при расчете стехиометрии системы следует учитывать реакцию с эпоксидной группой не только протонов гуанидина, но и функциональных групп остатка органической кислоты в соли. Возможность второго процесса была оценена методом ДСК (рис. 3).

Оказалось, что в отсутствии катализаторов заметные химические процессы можно зафиксировать только для сульфосалициловой и, менее выражено, для салициловой кислоты. Однако такие процессы начинают происходить при температуре 120–150°C (как это и должно быть для ароматических нуклеофилов), и они не могут повлиять на стехиометрию отверждения при более низких значениях температуры (отверждение по ТТТ-диаграммам всегда велось до 100°C).

Далее в работе оценивался экзотермический эффект от химического взаимодействия одной из солей гуанидина — гидросалицилата с эпоксидным олигомером. Для этого были зарегистрированы ДСК-термограммы при разных мольных соотношениях эпоксидной группы и реакционноспособных групп модификатора (рис. 4). Известно, что при прочих равных условиях стехиометрия системы влияет на тепловой эффект реакции, который максимален в случае эквивалентного соотношения компонентов [32]. Концентрационная зависимость теплового эффекта, рассчитанного из термограмм рис. 4, свидетельствует, что максимальное тепловыделение достигается при

Таблица 4. Характерные полосы поглощения солей гуанидина

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение полос [28–31]	Наличие в спектре*				
		Г-Гс (4)	Г-Гсс (2)	Г-Дсс (1)	Г-Гас (3)	Г-Гх (5)
3472, 3437 3416 3462, 3451 3469, 3437	валентные колебания –ОН, связанные внутри-молекулярной водородной связью	+			+	
3100–3000	валентные колебания ароматических –СН	+	+	+	+	
3366 3369 3338 3382 3343	$\nu_{as}-\text{NH}_2^{\delta+}$	+			+	+
3155 3124 3174 3209 3200	$\nu_s-\text{NH}_2^{\delta+}$	+			+	+
1634 1649 1653 1660 1660	“I полоса гуанидиния”	+			+	+
1540 1576 1568 1578 1572	“II полоса гуанидиния”	+			+	+
1488 1506 1583 1585	$\nu_{as}-\text{COO}^-$	+			+	
1389 1388 1359 1378	$\nu_s-\text{COO}^-$	+			+	
1127 1126	$\nu_{as}-\text{SO}_3^-$			+		
1034 1039	$\nu_s-\text{SO}_3^-$			+		

Примечание. Г-Гс – гидросалицилат, Г-Гсс – гидро-5-сульфосалицилат, Г-Дсс – дигидро-5-сульфосалицилат, Г-Гас – гидро-4-аминсалицилат, Г-Гх – гидрохлорид.

*Номера спектров в скобках соответствуют спектрам на рис. 1.

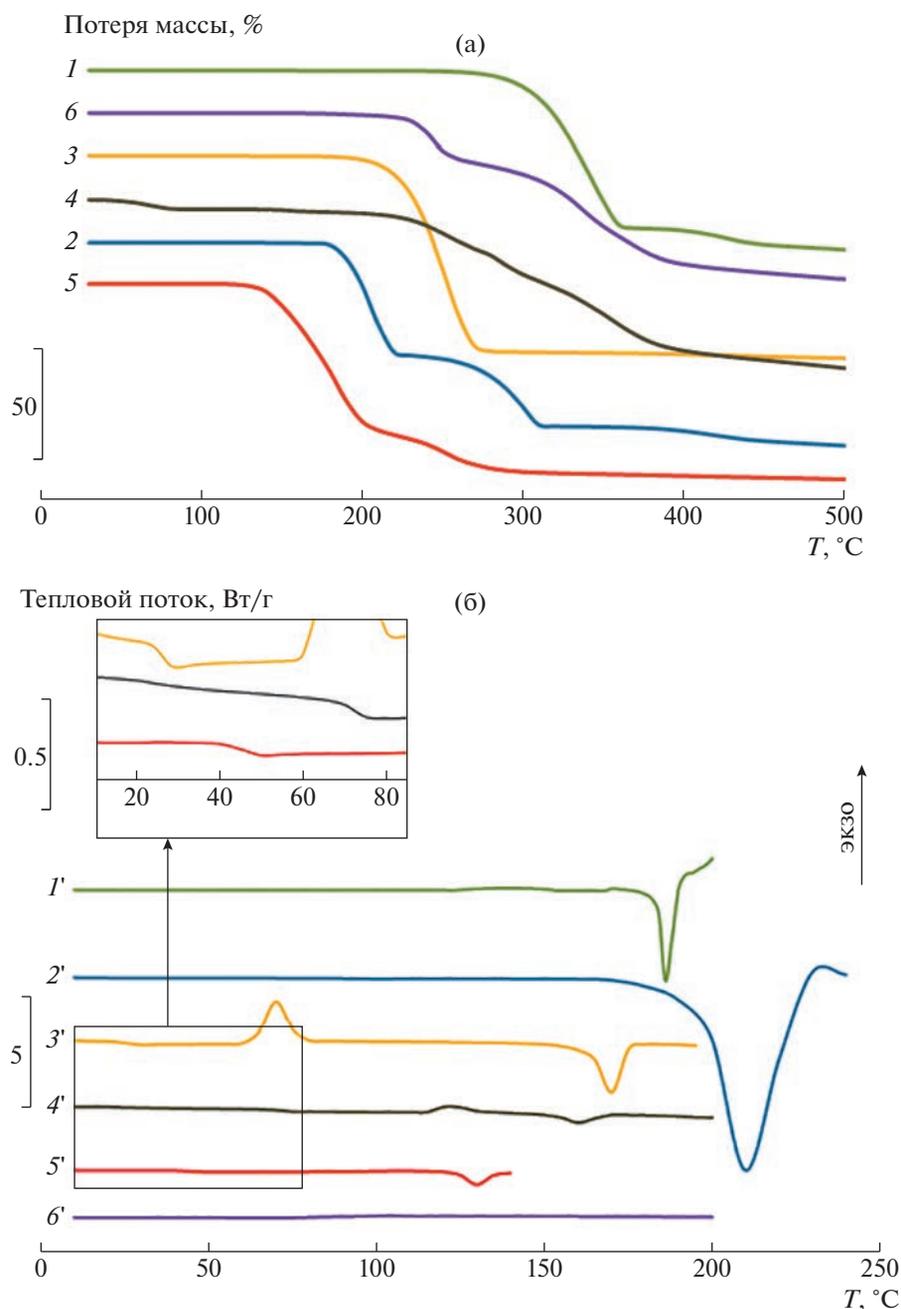


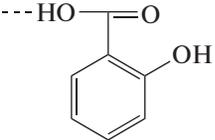
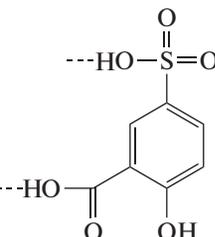
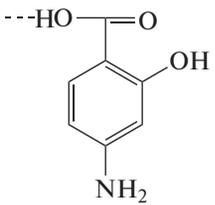
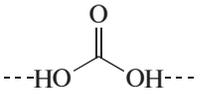
Рис. 2. Термограммы ТГА (а) и ДСК (б) гидрохлорида (1, 1'), гидрокарбоната (2, 2'), гидросалицилата (3, 3'), дигидро-сульфосалицилата (4, 4'), гидро-*л*-аминсалицилата (5, 5') и гидросульфосалицилата гуанидина (6, 6'), полученные в атмосфере аргона.

средней функциональности гидросалицилата равной шести (рис. 5), по-видимому, вступают пять протонов гуанидина и карбоксил салициловой кислоты, причем последний процесс, вероятно, катализируется амином гуанидина. В случае гидросульфосалицилатов и аминсалицилата, очевидно, такие эксперименты проводить нет необходимости — следует учитывать дополнитель-

ную функциональность от сульфогруппы и, безусловно, два протона от ароматического амина.

Реальные стехиометрические соотношения для разных солей с эпоксидным олигомером и эпокси-аминной системой представлены в табл. 6. Эти значения позволили получить полностью отвержденные гомогенные прозрачные пленки для последующих испытаний.

Таблица 5. Значения температуры стеклования T_g , плавления T_m , кристаллизации T_{cr} и деструкции T_d синтезированных солей гуанидина

Соль гуанидина $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, где $\text{HA} \equiv$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{cr}, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$
 Гидросалицилат	149.7	26.3	59.0	~200
 Дигидросульфосалицилат	136.0	72.6	117.7	~210
 Гидро- <i>n</i> -аминосалицилат	112.9	45.2	—	~140
 Гидрокарбонат	198.7	—	—	~190
-HCl Гидрохлорид	178.3	—	—	~250

Важно, что синтезированные и охарактеризованные в настоящей работе модельные соли дают возможность не только установить участие различных реакционноспособных фрагментов гуанидиновых модификаторов разной молекулярной массы в отверждении эпоксидного олигомера, но и могут быть использованы в качестве самостоятельного модификатора, ковалентно встраивающегося в эпокси-аминную сетку.

Для полученных эпокси-аминных пленок, модифицированных разным количеством салицилатом гуанидина, была оценена биологическая активность по отношению к биопленкам тестовых микроорганизмов. В первичных испытаниях

пленки показали выраженную бактериостатическую активность по отношению к эпидермальному стафилококку *S. epidermidis* 21555 (MRSE).

Staphylococcus epidermidis — основной комменсал кожи человека, однако он становится причиной инфекций, связанных с оказанием медицинской помощи. Считается, что *S. epidermidis* является одной из наиболее распространенных причин внутрибольничной инфекции, при этом частота инфицирования столь же высока, как и у *S. aureus*. Из-за склонности к образованию биопленок *S. epidermidis*, особенно метициллин-резистентные штаммы, имеет высокий эпидемический потенциал, вызывая тяжелые и сложные для

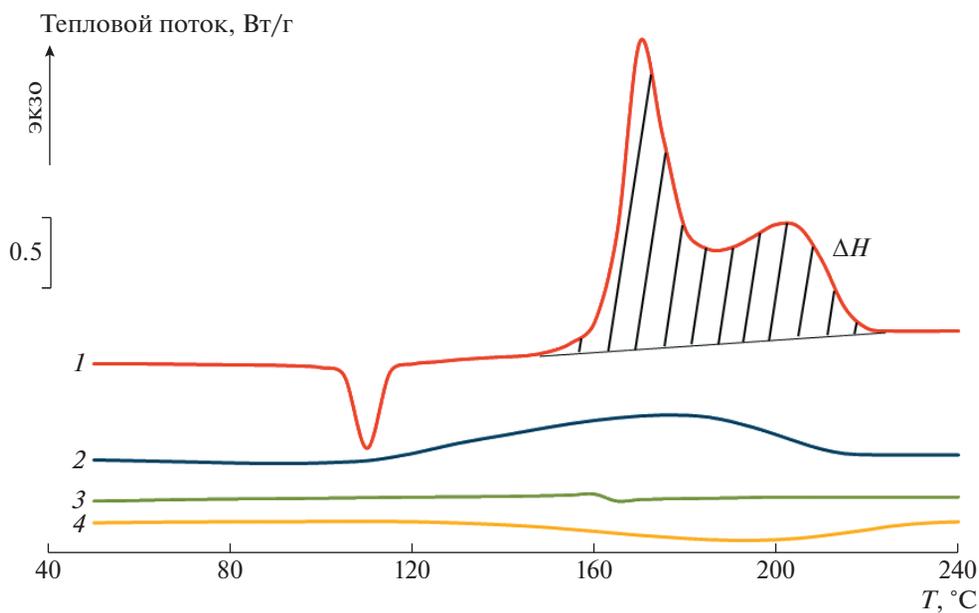


Рис. 3. Взаимодействие кислот сульфосалициловой (1), салициловой (2), бензойной (3) и фенола (4) с эпоксидным олигомером EpiKote 828.

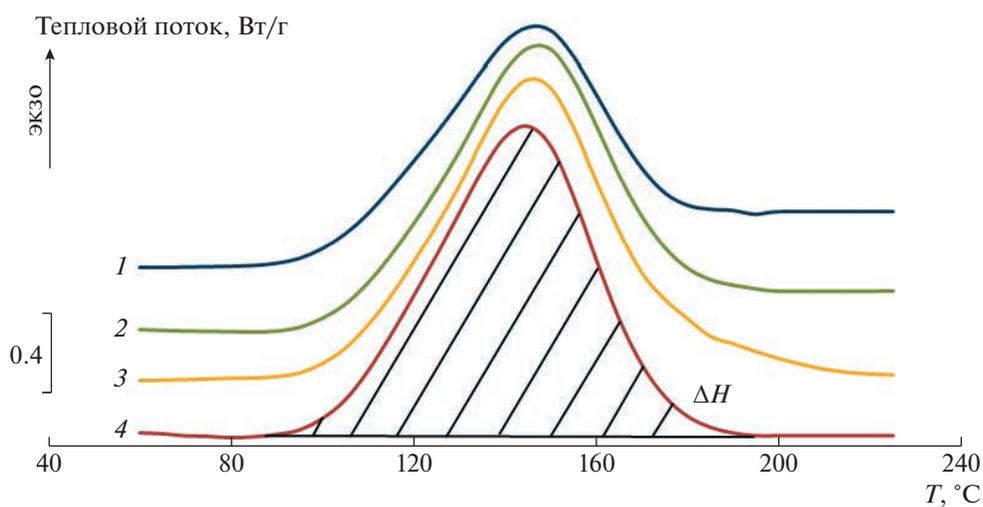


Рис. 4. Термограмма ДСК системы EpiKote 828 : гидросалицилат гуанидин с содержанием гидросалицилата в смеси с эпоксидным олигомером 17.3 (1), 14.9 (2), 13.0 (3), 11.6 мас. % (4).

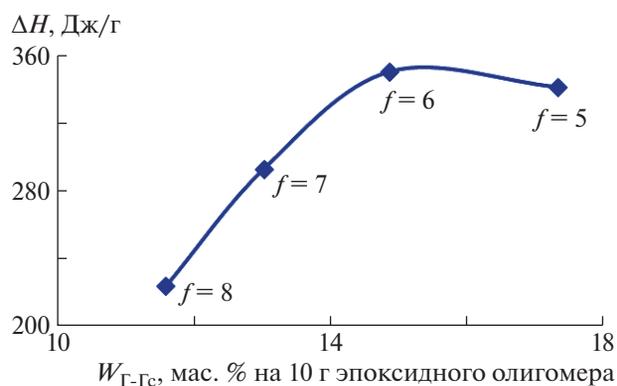
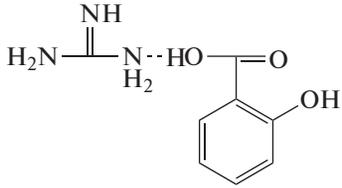
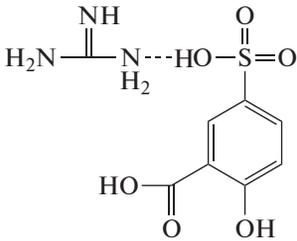
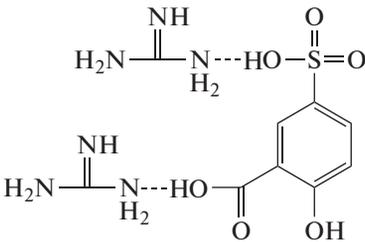
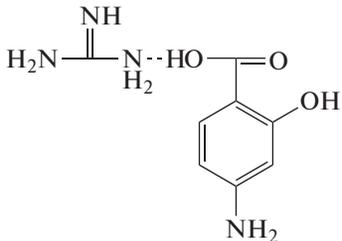


Рис. 5. Зависимость теплового эффекта реакции от содержания гидросалицилата гуанидина в эпоксидном олигомере EpiKote 828.

Таблица 6. Стехиометрия смесей солей гуанидина с диановым эпоксидным олигомером Epikote 828

Соль гуанидина	f	M	$M_{\text{экв}}$	Epikote 828 : соль гуанидина, мас.ч.
 <p>Гидросалицилат</p>	$5 + 1 = 6$	197	32.8	1.0 : 0.17
 <p>Гидросульфосалицилат</p>	$5 + 2 = 7$	277	39.6	1.0 : 0.21
 <p>Дигидросульфосалицилат</p>	$5 \times 2 + 2 = 12$	336	28.0	1.0 : 0.15
 <p>Гидро-<i>p</i>-аминосалицилат</p>	$5 + 3 = 8$	212	26.5	1.0 : 0.14

лечения инфекции [33]. Эксперименты показали (рис. 6), что уже при содержании 1 мас. % гидро-

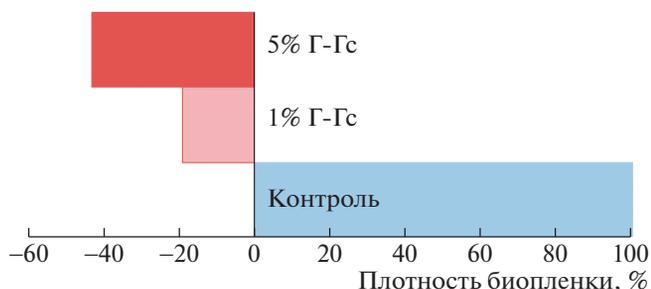


Рис. 6. Снижение плотности биопленки эпокси-аминных полимеров, модифицированных гидросалицилат гуанидином, относительно контрольного образца (без модификатора).

салицилата гуанидина в пленке значение показателя ингибирования пленкообразования γ составляет 19.2%, а при содержании модификатора 5 мас. % – 43.2% относительно контрольного образца (без модификатора).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе эпокси-аминные системы на основе дианового эпоксидного олигомера и олигомерного аминного отвердителя были модифицированы реакционноспособными производными мономерами на основе гуанидина. Продемонстрирована возможность ковалентного связывания модификатора с формирующейся сеткой, которое обеспечит пролонгированное бакте-

риостатическое действие покрытия. Синтезированы соли гуанидина и органических кислот. Проведена оценка растворимости этих солей в диановом эпоксидном олигомере. Установлено, что замена гидрохлорида на органический остаток заметно снижает температуру начала реакции с эпоксидным олигомером. Также определена средняя функциональность солей гуанидина в реакции с эпоксидным олигомером и показано, что в реакцию вступает большинство групп N—H модификаторов. Так, в ряде случаев в химическом взаимодействии участвуют остатки органических солей. Определена стехиометрия бинарных систем гуанидин : эпоксидный олигомер, а также стехиометрия полученных аддуктов с олигомерным аминным отвердителем. Отмечено, что предложенным способом возможно вводить до 10 мас. % соли, причем наиболее целесообразным способом является растворение соли гуанидина в амине с последующим добавлением стехиометрического количества эпоксидного олигомера. Полученные пленки в первичных испытаниях продемонстрировали выраженную бактериостатическую активность по отношению к метициллин-резистентному *S.epidermidis*.

Таким образом, направленная модификация гуанидинсодержащих соединений и оптимизация способов их введения в эпокси-аминные составы, а также формирования готовых покрытий позволяет получать новые материалы с выраженным антимикробным действием, не опасные для человека и животных. Такие материалы будут востребованы в учреждениях медицинского, фармацевтического и пищевого профиля.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De With G.* Polymer Coatings: a Guide to Chemistry, Characterization, and Selected Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.
2. *Polymer Coatings: Technologies and Applications / Eds by S.M. Rangappa, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin.* Boca Raton: CRC Press, 2020.
3. *Jones F.N., Nichols M.E., Pappas S.P.* Organic Coatings: Science and Technology. London: Wiley, 2017.
4. *Petrie E.* Epoxy Adhesive Formulations. New York: McGraw-Hill Education, 2005.
5. *Resins for Surface Coatings / Ed. by P.K.T. Oldring.* London: Wiley, 2001. V. 1.
6. *Cao K.Y., Yu Z.X., Zhu L.J., Yin D., Chen L.G., Jiang Y., Wang J.* // Surf. Coatings Technol. 2021. V. 465. P. 771.
7. *Kopsidas S., Olowojoba G.B., Kinloch A.J., Taylor A.C.* // Int. J. Adhes. Adhesiv. 2021. V. 104. P. 1.
8. *Aguirre-Guerrero A.M., de Gutierrez R.M.* // Construct. Build. Mater. 2021. V. 268. P. 1.
9. *Yastrebinskaya A.V., Matveeva L.Yu., Edamenko A.S.* // Diffus. Defect Data. B. 2020. V. 299. P. 55.
10. *Gavrilov M., Erofeev V., Afonin V.* // Alfa Build. 2021. V. 20. P. 2006.
11. *Taioli S., Trevisanutto P.E., Vera P., Simonucci S., Abril I., Garcia-Molina R., Dapor M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. P. 487.
12. *Zhang J., Zhu B., Wang H., Zhang C., Zeng W., Zhou Q.* // Frontiers Mater. 2021. V. 8. P. 730627.
13. *Rauf M.Kh., Imtiaz-ud-Din, Badshah A.* // Exp. Opin. Drug Discovery. 2013. № 8. P. 1.
14. *Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Шерман Е.Д., Пантюкова М.Е., Масагутова Э.М., Павлова Т.П., Фридланд С.В., Коновалов А.И.* // Докл. РАН. 2011. Т. 438. № 2. С. 207.
15. *Menyashev M.R., Martynenko A.I., Popova N.I., Klescheva N.A., Sivov N.A.* // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 5. P. 394.
16. *Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Куржинова И.Х.* // Фунд. исследования. 2011. № 12. С. 139.
17. *Бородина Е.А., Орлова Н.А., Гатилов Ю.В., Сальникова О.И.* // Журн. орг. химии. 2015. Т. 51. С. 1778.
18. *Воронков М.Г., Белоусова Л.И., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н.* // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. С. 1311.
19. *Воинцева И.И., Гембицкий П.А.* Полигуанидины — дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-Пресс, 2009.
20. *Hashirova S.Yu., Musaev Yu.I., Mikitaev A.K., Malkanduev Yu.A., Ligidov M.H.* // Polymer Science B. 2009. V. 51. № 9. P. 1723.
21. *Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Матвеев А.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 324.
22. *Zhavoronok E.S., Sedishev I.P., Safonov A.V., Senchihin I.N.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 5. P. 610.
23. *Zhavoronok E.S., Sedishev I.P., Merkulova M.S., Uryupina O.Ya., Senchihin I.N.* // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 1. P. 31.
24. *Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Харитонова Е.В., Ролдугин В.И.* // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 98.
25. *Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Матвеев А.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И.* // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. Т. 72. № 12. С. 1.
26. *Zhavoronok E.S., Senchihin I.N., Pchelintsev I.E., Roldughin V.I.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 2. P. 188.

27. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 44. P. 1.
28. Smith A. Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals Techniques and Analytical Problem-Solving (Chemical Analysis: a Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications). New York; Chichester; Brisbane; Toronto: Wiley-Interscience, 1979.
29. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Rio de Janeiro: Wiley, 2005.
30. Bellamy L. Infrakrasnye Spektry Slozhnykh Molekul (The Infra-Red Spectra of Complex Molecules). New York: Springer, 1975.
31. Nakanishi K., Solomon P.A. Infrared Absorption Spectroscopy. San Francisco: Holden Day, 1977.
32. Garcia F.G., da Silva P.M., Soares B.G., Briones J.R. // Polymer Testing. 2007. V. 26. P. 95.
33. Lee E., Anjum F. // StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2022 Jan-. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK563240>.

УДК 541.64:547.995.12

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОФИБРИЛЛ ИЗ ХИТИНА РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ

© 2023 г. Е. А. Арлакова^а, И. В. Зубров^а, А. М. Бочек^{а,*}, Н. Н. Сапрыкина^а,
Е. М. Иванькова^а, В. К. Лаврентьев^а, В. Е. Юдин^а

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

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Изучена кинетика получения наночастиц хитина разного происхождения в реакции кислотного гидролиза. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована закономерность расщепления микрочастиц до наночастиц – наночастиц и выявлены отличия в наночастицах по геометрическим размерам.

DOI: 10.31857/S2308113923700389, EDN: WYTKNZ

В настоящее время предметом активного изучения являются композиты на основе природных и синтетических полимеров, содержащие в своем составе минеральные и органические наночастицы. При введении наночастиц в полимерную матрицу можно существенно улучшать прочностные характеристики полимерных материалов, а также изменять их функциональные свойства (оптические, барьерные и т.д.), повышать термостойкость [1–3]. Многие работы посвящены получению наночастиц (наночастиц, нанокристаллов) из природных полимеров: целлюлозы, хитина и хитозана, фиброина шелка и коллагена [4–11].

Достоинствами природных полисахаридов по сравнению с неорганическими наночастицами можно назвать их воспроизводимость в природе, широкую распространенность, биосовместимость, биоразлагаемость, относительно простой способ добычи, низкую стоимость, а также простоту их химической модификации. Структурные полисахариды в нативном состоянии имеют форму фибрилл, где часть полимера находится в кристаллической фазе, а часть в аморфной. Сегодня для получения наночастиц из природных полисахаридов используют кислотный гидролиз, ТЕМПО-окисление, а в случае хитина – еще и частичное деацетилирование [1]; также применяют обработку полисахаридов ферментами и ионными жидкостями, ультразвуком [12–17].

Материалы из хитозана вследствие высокой гидрофильности полимера при их смачивании водными средами могут терять форму, а прочность и жесткость волокон во влажном состоянии существенно снижается. Для улучшения механических характеристик волокон в растворы хитозана

на предварительно вводят наночастицы хитина. При этом увеличивается вязкость растворов, а прочность пленок и волокон из них повышается в сравнении с пленками и волокнами, полученными из растворов хитозана без добавок [18, 19]. Вместе с тем уменьшается и набухание в воде [19]. При синтезе нановолокон хитозана методом электроформования важными характеристиками являются вязкость, поверхностное натяжение и электропроводность растворов полисахарида [20]. В работе [21] показано, что введение в растворы хитозана наночастиц хитина приводит к увеличению вязкости растворов, изменению их электропроводности и поверхностного натяжения. В результате были получены бездефектные нановолокна. В работах [18, 21] использовались наночастицы хитина фирмы “SRL Mavi Sud” (Италия) с геометрическими размерами: диаметром 10–15 нм и длиной 600–800 нм [21].

Кислотный гидролиз полисахаридов считается наиболее доступной и широко применяемой технологией. В зависимости от способа выделения наночастиц и от источников сырья полисахаридов получают наночастицы (или нанокристаллы) с разными геометрическими размерами и физико-механическими свойствами [1, 22].

Из рассмотренных в работах [18, 21] примеров следует, что размеры наночастиц хитина оказывают влияние на реологические свойства растворов хитозана и потребительские свойства (прочность, набухание в водных средах и т.д.) материалов (композиционных пленок, волокон, губок). Кроме того, от размеров наночастиц зависит концентрация перколяции (перекрывания) нано-

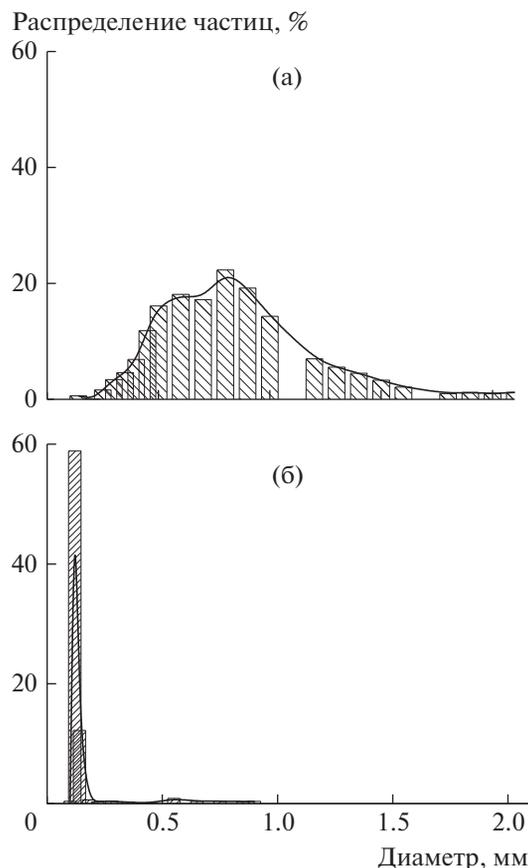


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам исходных порошков хитина I (а) и хитина II (б).

частиц в растворах полисахарида, оказывающих влияние на вязкоупругие свойства растворов.

Таким образом, научный и практический интерес представляют наночастицы хитина различного происхождения, полученные путем кислотного гидролиза, и установление влияния источника происхождения хитина на геометрические характеристики наночастиц.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей получения наночастиц в процессе кислотного гидролиза хитина двух разных источников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс гидролиза исследовали на образцах хитина (I), выделенного из панцирей краба (“Биопрогресс”, Россия), и хитина (II) фирмы “Biolog Herre GmbH” (Германия). Распределение частиц хитина двух образцов по размерам определяли путем просеивания порошков полисахаридов через набор сит с разными размерами пор (рис. 1). Видно, что в образце хитина I размеры частиц варьируются от 0.1 до 2.0 мм, основная доля частиц находится в интервале от 0.5 до 1.0 мм. В образце хитина II наблюдается узкое распре-

деление частиц и преобладают частицы размером от 0.1 до 0.2 мм.

Получение наночастиц осуществляли согласно методике, описанной в работах [23–25]. Навеску хитина заливали раствором соляной кислоты (из расчета на 1 г полимера 30 мл 3N раствора HCl) и при механическом перемешивании выдерживали при температуре 104°C в течение 4 ч. Окончание реакции гидролиза проводили следующим способом. К суспензии добавляли дистиллированную воду, перемешивали в течение 10 мин и центрифугировали при 10000 об/мин. Осадок снова заливали дистиллированной водой, перемешивали и центрифугировали. Операцию повторяли до тех пор, пока pH среды не станет нейтральной (pH 6.5–7.0). Также проверяли на наличие ионов хлора в суспензии качественной реакцией с водным раствором AgNO₃. Влажные наночастицы заливали несколько раз спиртом, затем ацетоном и сушили на воздухе (или в вакуумной сушилке). В процессе гидролиза через 1, 2, 3 и 4 ч отбирали пробы суспензии, промывали осадок до отсутствия ионов хлора и сушили. Полученные образцы наночастиц диспергировали ультразвуком в воде, помещали на предметные

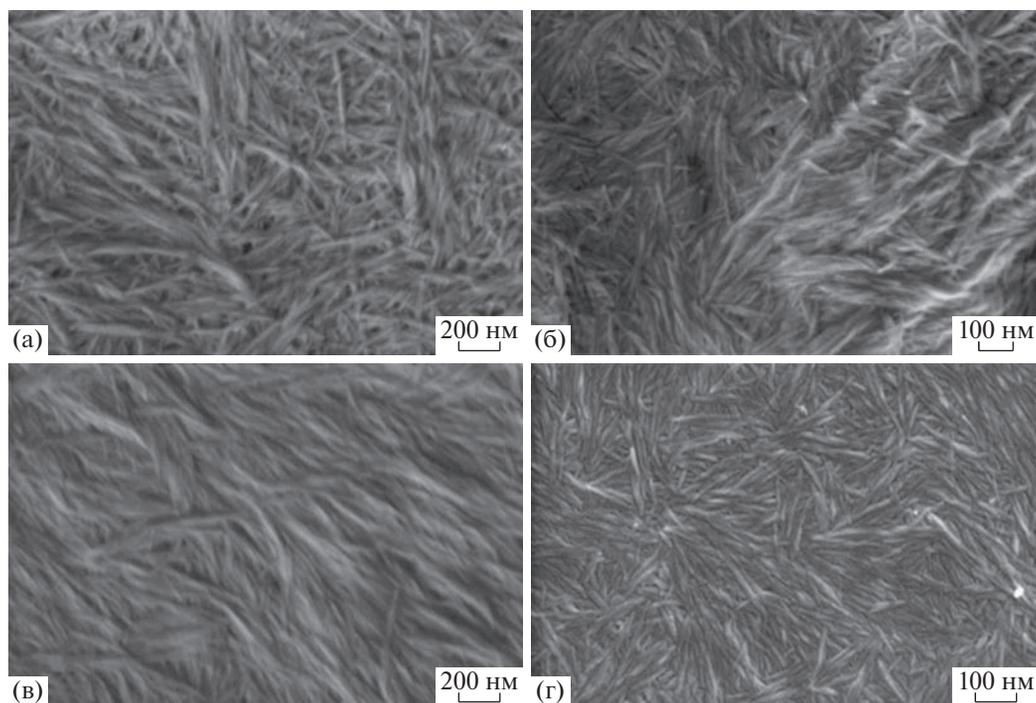


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночитина I, выделенных из реакционной смеси через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

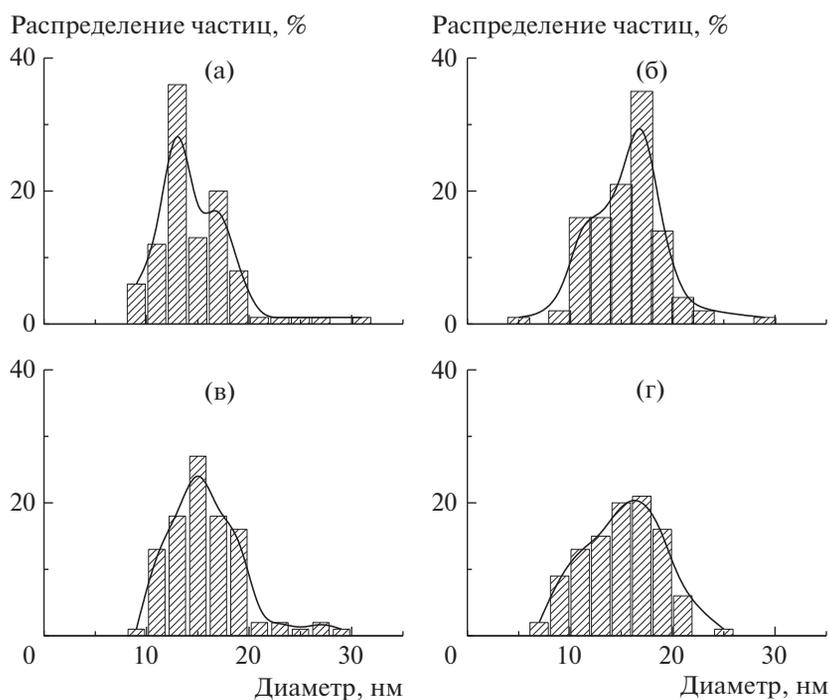


Рис. 3. Гистограммы распределения по диаметру наночитина I, выделенных из реакционной смеси через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

стекла, сушили при комнатной температуре и передавали для анализа.

Электронные микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микро-

скопа “SUPRA 55VP” фирмы “ZEISS” (Германия). Анализ размеров (по диаметру и длине) наночитина проводили с помощью программы “ImageJ” и вручную для электронных микрофотографий.

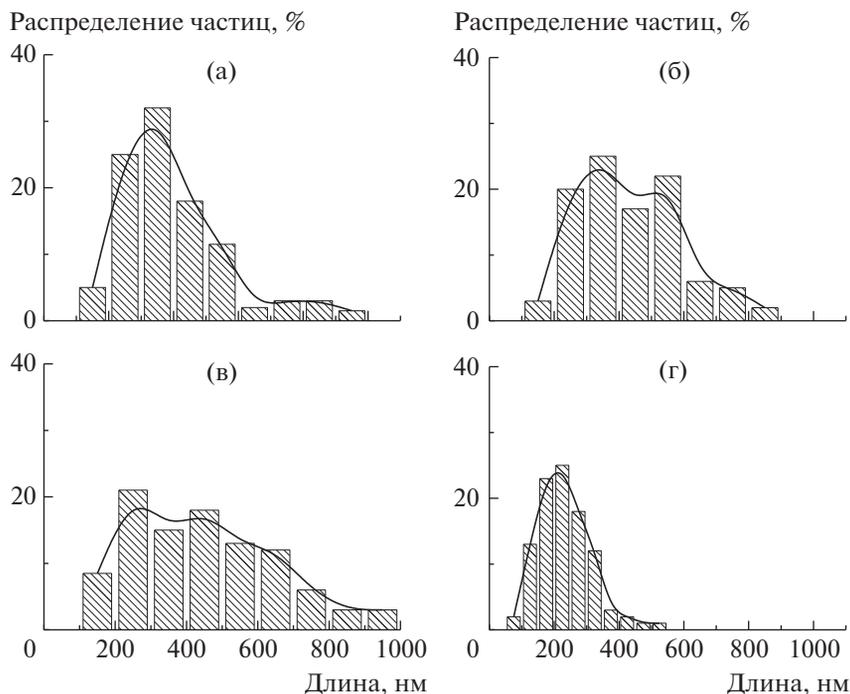


Рис. 4. Гистограммы распределения по длине наночастиц хитина I, выделенных в процессе гидролиза через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

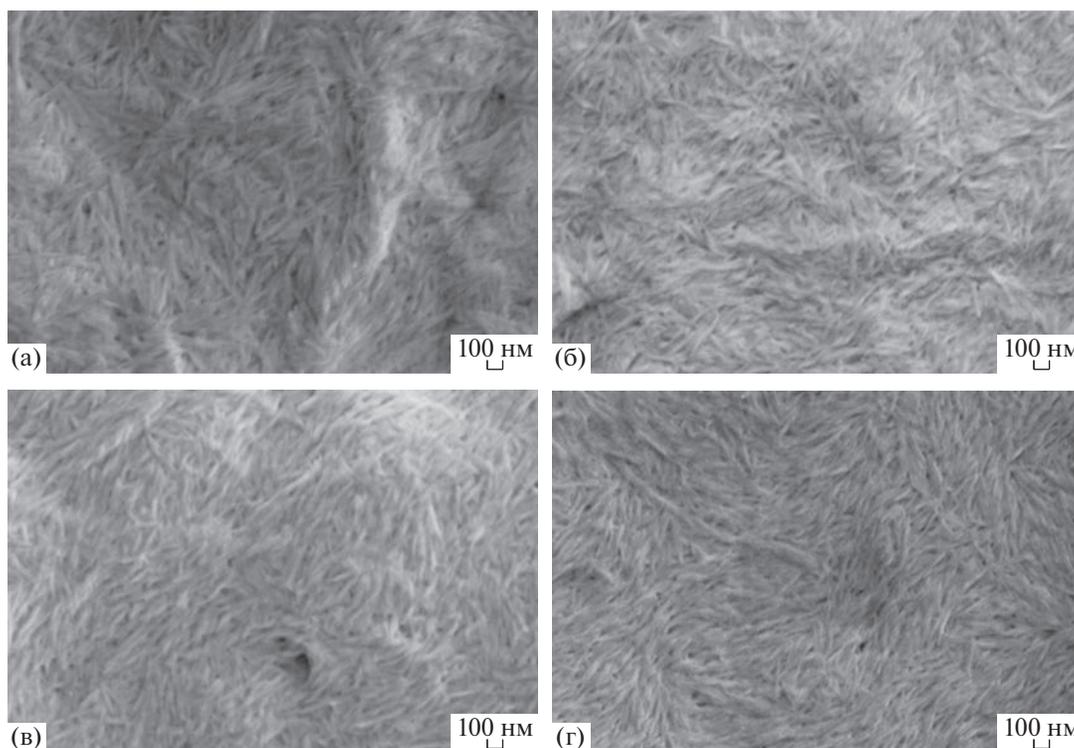


Рис. 5. Электронные микрофотографии наночастиц хитина II, выделенных из реакционной смеси через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

Структурную организацию композиционных пленок исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение $\text{CuK}\alpha$,

монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде прессованных таблеток толщиной 1–2 мм. Съемку вели в режиме “на просвет”.

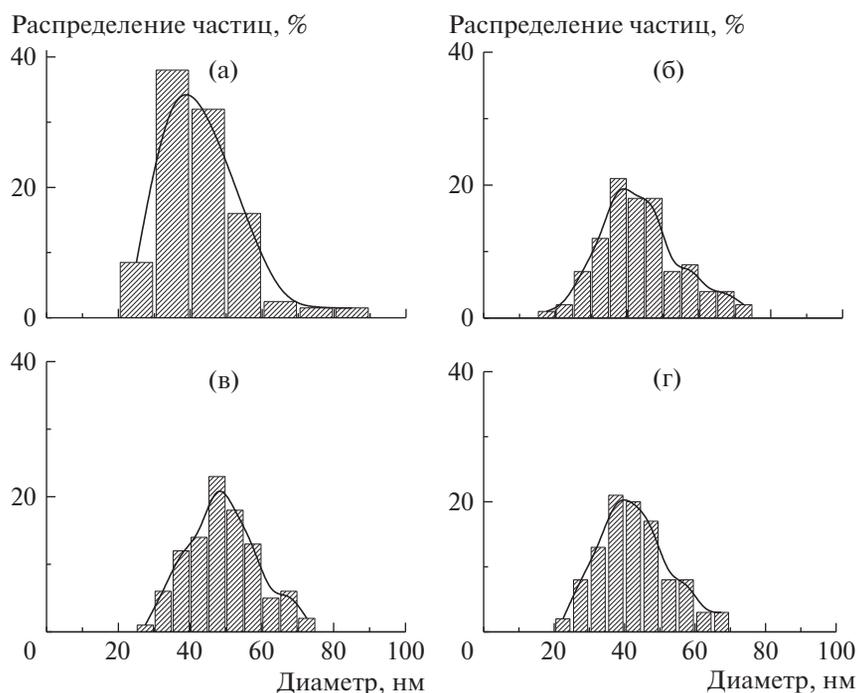


Рис. 6. Гистограммы распределения по диаметру наночастиц хитина II, выделенных в процессе гидролиза через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

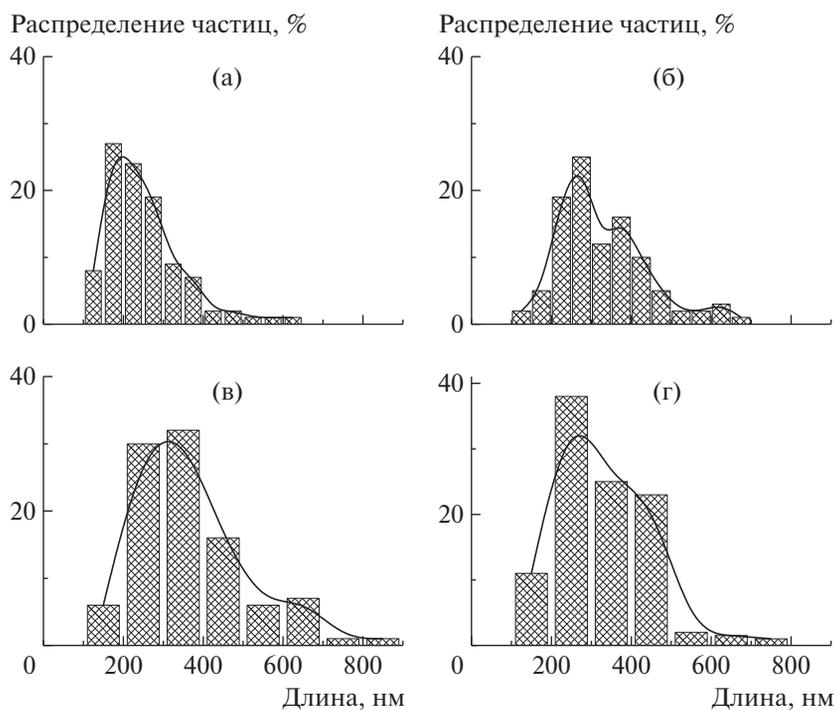


Рис. 7. Гистограммы распределения по длине наночастиц хитина II, выделенных в процессе гидролиза через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ наночастиц по диаметру (толщине) и длине (больше 100 измерений по каждому образцу) позволил проанализировать распределение полученных наночастиц по этим параметрам в

зависимости от времени гидролиза. Представлены электронные микрофотографии (рис. 2) и гистограммы распределения наночастиц по диаметру и длине (рис. 3 и 4 соответственно) образцов хитина I.

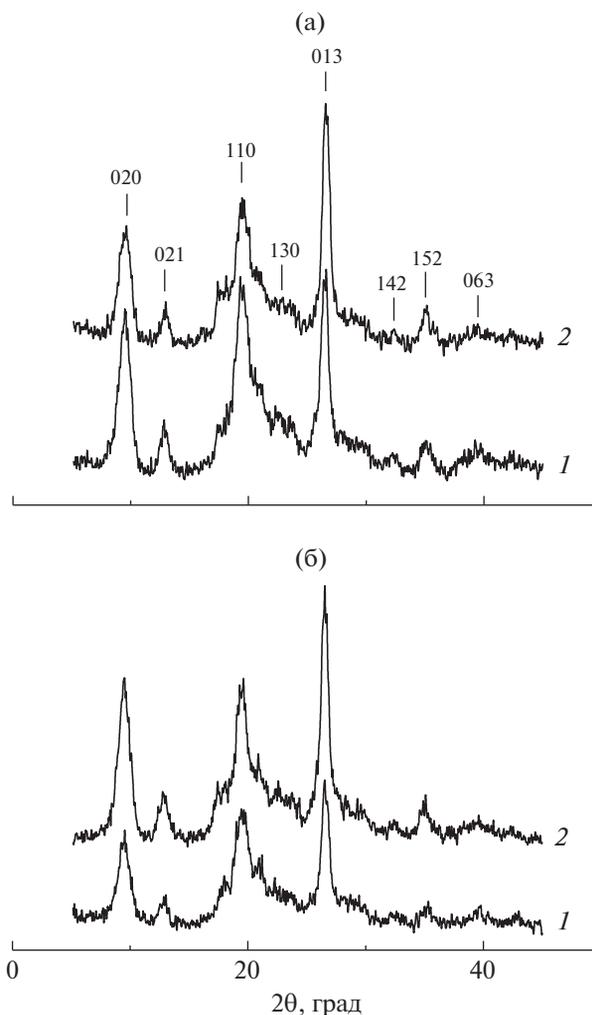


Рис. 8. Рентгенодифрактограммы хитина I (а) и хитина II (б): 1 – исходный образец, 2 – образец наночастиц хитина через 4 ч гидролиза.

В течение первых двух часов реакции гидролиза прослеживается бимодальное распределение наночастиц хитина I по диаметру (рис. 3а, 3б). В образцах преобладают наночастицы с диаметром 13 и 17 нм. После трех часов гидролиза в основном наблюдаются наночастицы с диаметром 15–16 нм, но еще остаются образцы с диаметром больше 20 нм. Только через 4 ч реакции гидролиза были получены наночастицы с диаметром 15–20 нм, при этом отсутствовали наночастицы большего диаметра (рис. 3в, 3г).

При изменении длины наночастиц (рис. 4) наблюдается аналогичная картина, что и при анализе их диаметра. В образцах, полученных через первые два часа гидролиза, видно бимодальное распределение наночастиц хитина по длине: основная часть наночастиц имеет длину в интервале от 350 до 600 нм. Присутствуют также и “слипшиеся” наночастицы с длиной до 1000 нм. Через 3 ч гидролиза также прослеживается бимо-

дальное распределение наночастиц по длине: основная часть наночастиц имеет длину в интервале от 150 до 500 нм и присутствуют “слипшиеся” наночастицы с длиной больше 600 нм. Лишь через 4 ч гидролиза наблюдается исчезновение длинных (более 500 нм) наночастиц, и основная доля имеет длину ~150–300 нм. Отношение длины к диаметру у наночастиц $l/d \sim 10$.

На рис. 5 представлены электронные микрофотографии образцов наночастиц хитина II, а на рис. 6 и 7 – гистограммы распределения наночастиц по диаметру и длине соответственно.

Геометрические размеры наночастиц хитина II отличаются от размеров наночастиц хитина I.

Диаметр большей части наночастиц через один час гидролиза составил 30–40 нм, присутствуют “слипшиеся” наночастицы с диаметром до 90 нм. В процессе гидролиза в течение 4 ч средний диаметр основной части наночастиц прак-

тически не изменился, только распределение по размерам стало более узким. Через 4 ч наблюдаются наночастицы с диаметром от 20 до 70 нм, но основная доля находится в интервале 30–50 нм (рис. 6). По длине наночастицы тоже отличаются от наночастиц первого рассмотренного образца: длина составляет 250–400 нм в сравнении с длиной наночастиц первого образца (~200 нм) (рис. 7). Отметим, что в процессе гидролиза распределение по длине претерпевает существенное изменение, что может быть связано с неравномерным протеканием гидролиза в матрице хитина (диффузия реагентов в аморфные и кристаллические зоны полисахарида). На начальной стадии гидролиза (1 и 2 ч) по длине в образцах преобладают наночастицы с размерами 200 и 400 нм. Лишь через 3 ч гидролиза начинает заметно снижаться количество длинных наночастиц. Наконец, через 4 ч гидролиза в образце преобладают наночастицы длиной 250–400 нм. При этом отношение длины к диаметру у наночастиц $l/d \sim 7-8$ (напомним, что в первом образце отношение $l/d \sim 10$). Полученные экспериментальные данные соответствуют литературным данным [1, 18, 26, 27].

На рис. 8 представлены рентгеновские дифрактограммы в широких углах двух образцов исходного хитина и полученных наночастиц. Оба образца исходного хитина (кривые 1) являются высоко кристаллическими. Видны характерные рефлексы для полиморфной структуры α -хитина при угле $2\theta = 9.3^\circ, 12.6^\circ, 19.2^\circ, 22.5^\circ, 26.1^\circ, 29.0^\circ, 32.1^\circ, 35.0^\circ$ и 39.2° , относящиеся к плоскостям [020], [021], [110], [130], [013], [060], [142], [152] и [063] соответственно (рис. 7, кривые 1). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [28–32]. После гидролиза степень кристаллическости хитина не изменилась. Прослеживаются те же рефлексы, что и на образцах исходного хитина, интенсивность рефлексов практически такая же (рис. 8, кривые 2).

Таким образом, сравнительный анализ изменения размеров наночастиц (наночастиц) хитина разных источников (“Биопрогресс”, Россия) и (“Biolog Nette GmbH”, Германия) в процессе кислотного гидролиза показал следующее. При гидролизе хитина I через 4 ч получены наночастицы с диаметром 15–20 нм и длиной ~200 нм. При гидролизе хитина II, проведенного в тех же условиях, получены наночастицы с диаметром 30–50 нм и длиной 250–450 нм. При этом отношение длины к диаметру у наночастиц хитина разных источников также отличается: для первого образца отношение $l/d \sim 10$, тогда как для второго отношение l/d составило ~7–8.

Форма и размеры частиц исходного материала (порошки хитина) не оказывают существенного

влияния на геометрические размеры конечного продукта (получаемых наночастиц). Через 1 ч кислотного гидролиза практически не видны крупные микрочастицы. В зависимости от источника хитина при проведении гидролиза полисахаридов в одинаковых условиях можно получить наночастицы разных геометрических размеров. Поэтому при выборе наночастиц хитина, используемых в качестве наполнителя в растворах хитозана (и других полисахаридов) и материалов из них, следует учитывать и источник происхождения хитина, и способ получения наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogdanova O.I., Chvalun S.N. // *Polymer Science A*. 2016. V. 58. № 5. P. 629.
2. de Azeredo H.M.C. // *Food Res. Int.* 2009. V. 42. № 9. P. 1240.
3. Jacob J., Haponiuk J.T., Thomas S., Gopi S. // *Mater. Today Chem.* 2018. V. 9. P. 43.
4. Phanthong P., Reubroycharoen P., Hao X., Xu G., Abudula A., Guan G. // *Carbon Resources Conv.* 2018. V. 1. № 1. P. 32.
5. Ioelovich M. // *Res. J. Nanosci. Eng.* 2018. V. 2. № 4. P. 10.
6. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J.M. // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 94. № 1. P. 154.
7. Fan Y., Saito T., Isogai A. // *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 77. № 4. P. 832.
8. Ifuku S. // *Molecules.* 2014. V. 19. № 11. P. 18367.
9. Mittal H., Ray S.S., Kaith B.S., Bhatia J.K., Sharma S.J., Alhassan S.M. // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 109. P. 402.
10. Naskar S., Sharma S., Kuotsu K. // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019. V. 49. P. 66.
11. Ling S., Chen W., Fan Y., Zheng K., Jin K., Yu H., Buehler M.J., Kaplan D.L. // *Progr. Polym. Sci.* 2018. V. 85. P. 1.
12. Filson P.B., Dawson-Andoh B.E., Schwegler-Berry D. // *Green Chem.* 2009. V. 11. № 11. P. 1808.
13. Ahola S., Turon X., Osterberg M., Laine J., Rojas O.J. // *Langmuir.* 2008. V. 24. № 8. P. 11592.
14. Kadokawa J., Takegawa A., Mine S., Prasad K. // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 84. № 4. P. 1408.
15. Man Z., Muhammad N., Sarwono A., Bustam M.A., Kumar M.V., Rafiq S. // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. № 3. P. 726.
16. Filson P.B., Dawson-Andoh B.E. // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. P. 2259.
17. Siqueira G., Tapin-Lingua S., Bras J., da Silva Perez D., Dufresne A. // *Cellulose.* 2010. V. 17. № 6. P. 1147.
18. Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Neelov I.M., Dresvyanina E.N., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Elohovskii V.Yu., Kasatkin I.A., Okrugin B.M., Morganti P. // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 108. P. 176.
19. Sriupayo J., Supapho, P., Rujiravanit R. // *Carbohydr. Polym.* 2005. V. 62. P. 130.
20. Naseri N., Algan C., Jacobs V., John M., Oksman K., Mathew A.P. // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 109. P. 7.

21. *Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Shabunin A.S., Kasatkin I.A., Morganti P.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 194. P. 260.
22. *Hamad W.* // Can. J. Chem. Eng. 2006. V. 84. № 5. P. 513.
23. *Phongying S., Aiba S.-I., Chirachanchai S.* // Polymer. 2007. V. 48. № 1. P. 393.
24. *Wongpanit P., Sanchavanakit N., Pavasant P., Bunaprasert T., Tabata Y., Rujiravanit R.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 10. P. 4123.
25. *Watthanaphanit A., Supaphol P., Tamura H., Tokura S., Rujiravanit R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 110. № 2. P. 890.
26. *Zeng J.-B., He Y.-S., Li S.-L., Wang Y.-Z.* // Am. Chem. Soc. 2011. № 13. P. 1.
27. *Dobrovol'skaya I.P., Kasatkin I.A., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Elokhovskii V.Yu.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 1. P. 52.
28. *Bochek A.M., Murav'ev A.A., Novoselov N.P., Zabor-ski M., Zabivalova N.M., Petrova V.A., Vlasova E.N., Volchek B.Z., Lavrent'ev V.K.* // Rus. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 11. P. 1718.
29. *Wu Y., Sasaki T., Irie S., Sakurai K.* // Polymer. 2008. V. 49. № 9. P. 2321.
30. *Yen M.-T., Yang J.-H., Mau J.-L.* // Carbohydr. Polym. 2009. V. 75. № 1. P. 15.
31. *Liu Y., Liu Z., Pan W., Wu Q.* // Carbohydr. Polym. 2008. V. 72. № 2. P. 235.
32. *Pereiraa A.G.B., Muniza E.C., Hsieh Y.-L.* // Carbohydr. Polym. 2015. V. 123. № 5. P. 46.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЛЕГИРОВАННОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2023 г. В. П. Смагин^{а,*}, А. А. Исаева^а, С. А. Казаков^а

^аАлтайский государственный университет
656049 Барнаул, пр. Ленина, 61, Россия

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Методом коллоидного синтеза в среде полимеризующегося метилметакрилата синтезированы наноразмерные частицы сульфида кадмия, легированного ионами Eu^{3+} . Радикальной полимеризацией мономера в массе получены высокопрозрачные стеклообразные композиты с содержанием CdS и Eu^{3+} , проявляющие широкополосную люминесценцию CdS и узкополосную люминесценцию ионов Eu^{3+} , которые предназначены для использования в качестве люминесцирующих элементов различных электронных устройств, оптических сенсоров, линз и призм. Определена температура стеклования и деструкции композитов. Установлены спектральные области поглощения, возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценции. Показано влияние полупроводниковых модификаторов на термические и спектрально-люминесцентные свойства полиметилметакрилата и соответствующих композитов.

DOI: 10.31857/S2308113923700432, EDN: WZJYFP

ВВЕДЕНИЕ

Акрилатные полимеры широко распространены в оптоэлектронике, светотехнике, медицине. Модификацией полиакрилатов получают композиты с нехарактерными для них оптическими, электрофизическими и механическими свойствами. Модификаторами композитов служат металлы и их соединения [1–5]. В последние годы значительное количество работ посвящено композитам, модифицированным наноразмерными частицами полупроводников [6–13]. Востребованными полупроводниковыми модификаторами являются халькогениды металлов, свойства которых достаточно хорошо изучены [2, 14–18]. Для описания оптических свойств полупроводниковых структур применяют схемы Шена–Классенса, Ламбе–Клика и Вильямса–Пренера [19, 20], в основе которых лежат энергетические диаграммы. Одним из эффективных способов формирования энергетических диаграмм полупроводниковых структур является легирование, включая послойное внедрение различных катионов в кристаллическую структуру отдельных слоев. Легирование существенно изменяет физические свойства полупроводниковых кристаллов и композитов [10, 13, 21, 22]. В ряду люминесцирующих компонентов композитов особое место занимают

ионы лантаноидов [4, 10, 23–28], их энергетические уровни мало чувствительны к влиянию координационного окружения катионов [29, 30]. На поверхности кристаллов полупроводника ионы Ln^{3+} образуют комплексы с компонентами матрицы. В результате сочетания свойств композиты характеризуются широкополосной люминесценцией полупроводниковых кристаллов и узкополосной люминесценцией ионов Ln^{3+} , она же, в свою очередь, эффективно сенсibiliзируется энергией, поглощенной кристаллами полупроводника и хромофорными группами комплексных соединений на поверхности кристаллов [6, 10, 23, 31, 32].

Одним из наиболее часто используемых полимеров для формирования основы композитов является полиметилметакрилат [5, 6, 10, 31, 32]. Термические и оптические свойства ПММА достаточно хорошо изучены и представлены в научной литературе [5, 33, 34]. Граница светопоглощения ПММА для образцов толщиной <5 мм проходит в области 300 нм. Пропускание электромагнитного излучения ПММА при длине волны >400 нм достигает 92% (<5 мм). Пропускание тонких (доли мм) пленок и пластин ПММА сопоставимо с пропусканием неорганических стекол на основе оксида кремния, включающего оптически прозрачные катионы щелочных металлов, ба-

рия, свинца. Вместе с тем необходимо отметить неудовлетворительную пленкообразующую способность немодифицированных полиакрилатов, которую можно улучшать, регулируя состав и молекулярную массу макромолекул или применяя методы физико-химической модификации.

Основными стадиями термического разрушения ПММА являются переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние, деполимеризация с выделением в окружающую среду молекул мономера, деструкция, сопровождающаяся разрывом внутримолекулярных химических связей и окислением образующихся продуктов. Стеклование ПММА происходит при температуре 95–120°C (в большинстве источников для ПММА в виде порошка приводится температура стеклования 105°C). Процесс термического разрушения, как правило, заканчивается при температуре ~450°C. Остаточные органические фрагменты, образующиеся при деструкции ПММА на поверхности неорганических носителей, сохраняются до температуры ~600°C. Конкретные численные значения температурных параметров ПММА переменны. Они определяются его природой и структурой, которая, в свою очередь, зависит от чистоты мономера, способа синтеза полимера, ММ и ММР, наличия модификаторов и способа модификации и т.д.

Синтез и легирование полупроводниковых кристаллов осуществляют во время предварительного эксперимента. Затем их вводят в полимер [5]. Для улучшения однородности композитов эти процессы совмещают в коллоидном синтезе. При его проведении легированные полупроводниковые кристаллы синтезируют непосредственно в среде полимеризующегося мономера [6, 12, 13, 31, 32]. В качестве источника сульфид-ионов применяют сероводород [6] или органические серосодержащие соединения [12, 13, 31, 32]. Мономер и образующийся полимер в этом синтезе служат не только матрицей, обеспечивающей единство композита, но и реакционной средой коллоидного синтеза полупроводниковых модификаторов.

В литературе содержится достаточно много сведений, относящихся к способам синтеза, спектральным, магнитным и другим характеристикам подобных композитов [5, 6, 31, 32, 35–39]. Значительно меньше информации касается композитов, модифицированных сложными полупроводниковыми структурами и смесями модификаторов [10, 40–44]. Практически отсутствуют данные о влиянии полупроводниковых модификаторов на термическую устойчивость полимеров и термические свойства таких композитов.

Цель настоящей работы – установление влияния лантаноидсодержащих полупроводниковых модификаторов на основе сульфида кадмия на

термические и оптические свойства ПММА в составе композитов ПММА/CdS : Eu³⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиметилметакрилат и композиты состава ПММА/CdS и ПММА/CdS : Eu³⁺ синтезировали радикальной термической полимеризацией в присутствии пероксида бензоила по методике, приведенной в работах [31, 32]. Синтез осуществляли с использованием оптического метилметакрилата фирмы “Merck”, в котором растворяли навеску трифторацетата кадмия и европия, а также тиоацетамида (ТАА) в качестве сульфидизатора. Растворы выдерживали при температуре 70°C в течение 20 мин до появления устойчивой желто-зеленой (канареечного цвета) окраски сульфида кадмия, затем вносили навеску пероксида бензоила в количестве 0.10% от массы ММА и далее нагревали до перехода растворов в вязкое состояние. Вязкими растворами заполняли разборные стеклянные кюветы, после чего продолжили полимеризацию до перехода композитов в стеклообразное состояние. В общей сложности длительность процесса составила 24 ч.

Трифторацетаты металлов предварительно синтезировали по принципу работы [23] и идентифицировали методами химического, ИК-спектроскопического и термогравиметрического анализа. Их применение в синтезе объясняется высокой растворимостью в ММА [23]. Тиоацетамид перед использованием перекристаллизовывали. Навески солей рассчитывали, исходя из концентрации в исходных растворах, равных для трифторацетата кадмия 0.0100 моль/л, трифторацетата европия 0.0100 и 0.100 моль/л. Концентрация ТАА соответствовала концентрации соли кадмия. Высокую, нехарактерную для легирующего компонента (особенно во втором случае), концентрацию трифторацетата европия применяли, исходя из намерения получить частицы CdS, в которых ионы Eu³⁺ оказываются не только в объеме кристаллов в качестве легирующих компонентов, но и закрепляются на их поверхности в составе комплексных соединений с компонентами матрицы, а во втором случае (при концентрации 0.100 моль/л) еще и находятся в составе матрицы, не взаимодействуя с полупроводниковыми частицами.

Термические исследования композитов проводили на установках “DSC Q2000 V24.10 Build 122” и “SDT Q600 V20.9 Build 20”. Для исследования навески стеклообразного композита массой до 12 мг помещали в платиновые тигли и подвергали нагреванию на воздухе со скоростью 10 град/мин. Электронные спектры поглощения и возбуждения фотолюминесценции, а также фотолюминесценции образцов ПММА и композитов состава ПММА/CdS и ПММА/CdS : Eu³⁺ записывали

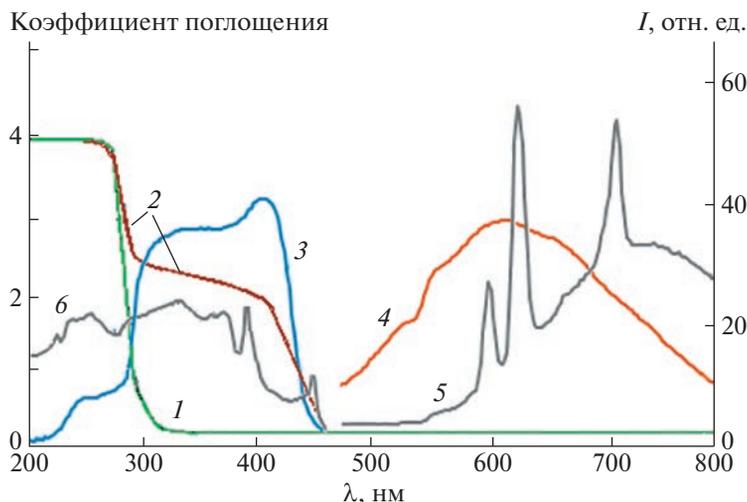


Рис. 1. Спектры поглощения ПММА (1) и композита ПММА/CdS (2), спектры возбуждения фотолуминесценции для фотолуминесценции с длиной волны 620 нм (3) и фотолуминесценции для возбуждающего излучения с длиной волны 370 нм (4) композита ПММА/CdS, спектры фотолуминесценции композита ПММА/CdS : Eu^{3+} для возбуждающего излучения с длиной волны 394 нм (5) и возбуждения фотолуминесценции для фотолуминесценции с длиной волны 620 нм (6); 1 и 2 – левая координатная ось, 3–6 – правая координатная ось. $[\text{Eu}^{3+}] = 0.10$ моль/л.; продолжительность полимеризации ПММА/CdS и ПММА/CdS : Eu^{3+} – 24 и 8 ч соответственно.

при комнатной температуре на спектрофлуориметре “Shimadzu RF-5301PC”. Для регистрации спектров вырезали пластины стекл размером 2×2 см; толщина пластин составляла 2 мм. Спектры фотолуминесценции снимали под углом 45° к потоку возбуждающего излучения. Спектры поглощения композитов регистрировали относительно пластин немодифицированного ПММА сопоставимой толщины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные спектры поглощения, результаты дифференциального термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии ПММА, синтезированного в ходе данного исследования, приведены на рис. 1 (спектр 1) и на рис. 2. Область пропускания ПММА расположена при длине волн >300 нм, положение которой соответствует литературным данным [5]. Полимер прозрачен в области поглощения и фотолуминесценции наноразмерных частиц CdS и ионов Eu^{3+} [31, 32].

Фотолуминесценция ПММА проявляется малоинтенсивной широкой спектральной полосой с максимумом в области 450 нм. Она связана с хромоформными фрагментами пероксида бензоила, введенного в мономер в качестве инициатора радикальной полимеризации.

На термограмме ПММА (рис. 2а) зарегистрировано незначительное уменьшение массы образца при температуре $>50^\circ\text{C}$, соответствующее удалению низкомолекулярных компонентов (спектр 1). Его можно минимизировать “отжи-

гом” при температуре меньше температуры стеклования в процессе подготовки образцов к исследованию или практическому применению. Активное уменьшение массы образца ПММА начинается при температуре близкой к 170°C . При дальнейшем увеличении температуры происходит деполимеризация. При температуре $\sim 275^\circ\text{C}$ происходит деструкция полимера, сопровождающаяся окислением образующихся продуктов. На температурной зависимости (спектр 2) наблюдается результирующий экзотермический эффект с температурным максимумом 329°C . Соответствующие изменения теплового потока начинаются при температуре 230°C с максимумом 327.4°C (спектр 3). Процесс разложения ПММА завершается при значениях температуры близких к 450°C “выгоранием” образца.

На диаграмме ДСК прослеживается незначительное плавное увеличение теплового потока при значениях температуры, начиная с 53°C (рис. 2б, спектр 2). Его регистрация, плавный ход зависимости и незначительная величина позволяют связать ранее отмеченный процесс удаления низкомолекулярных компонентов из состава полимера (см. рис. 2а, спектр 1) с релаксационными изменениями на поверхности образца, открывающими возможность выхода низкомолекулярных компонентов в атмосферу. Изменения теплового потока в интервале температуры $120\text{--}150^\circ\text{C}$ с максимумом 134.8°C (рис. 2б) связаны с расстекловыванием полимера. Величина теплового потока, соответствующая этому процессу, невелика и составляет 4.141 Дж/г (131.6°C). Тепловые изменения при значениях температуры

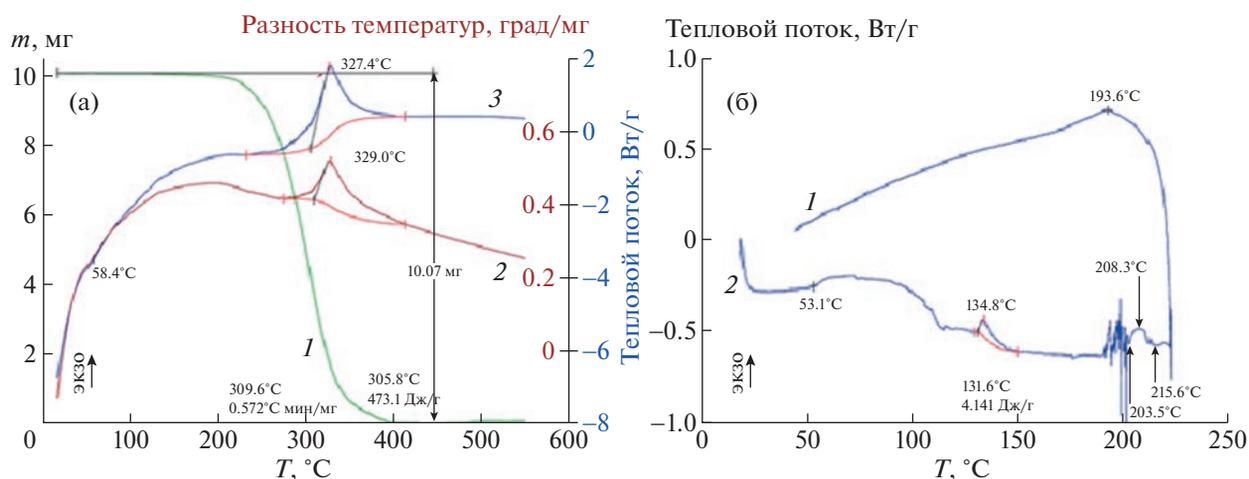


Рис. 2. а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца ПММА, $m = 10.0850$ мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температуры (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца ПММА, $m = 5.7300$ мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока.

>193°C соответствуют началу процессов деполимеризации и далее деструкции полимера.

Примеры спектров поглощения, возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценции композитов ПММА/CdS в одном координатном поле показаны на рис. 1 (спектры 2–4). Процесс образования наноразмерных частиц CdS через стадию комплексообразования рассмотрен в работах [35, 37]. Полученные результаты подтверждены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронные фотографии исходных растворов и композитов ПММА/CdS, как и их оптические спектры, приведены в работах [31, 32, 35–37]. Полоса поглощения CdS расположена на границе области пропускания ПММА. Ее восходящая ветвь накладывается на ниспадающую ветвь полосы поглощения ПММА (см. рис. 1, спектры 1 и 2). Оценочные значения радиуса частиц CdS, рассчитанные из спектральных данных по методике [22], не превышают 6 нм. Расчетные значения подтверждаются данными ПЭМ [35–37]. Широкая сложная полоса возбуждения фотолюминесценции расположена в спектральном диапазоне 280–450 нм. Она накладывается на полосу поглощения частиц CdS (рис. 1, спектры 2 и 3). Вид полосы указывает на формирование неоднородных люминесцирующих центров. Они возбуждаются в результате перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости и на уровни дефектов в объеме кристаллической решетки CdS, а также на уровни дефектов на поверхности частиц. Появление малоинтенсивного плеча с максимумом 260 нм может быть вызвано переносом энергии, поглощенной ПММА, на уровни CdS, а также переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости в поглоща-

ющих центрах, расположенных в объеме кристаллов CdS. В спектре фотолюминесценции композитов зарегистрирована сложная широкая полоса с максимумом 610 нм. Она связана с дефектами кристаллической структуры на поверхности частиц CdS [6, 31]. Положение максимума этой полосы можно прогнозируемо изменять в широких границах (580–800 нм) формированием поверхности частиц CdS. Для этого задают время синтеза и отжига композита, вводят легирующие катионы (см. рис. 1, спектр 5), а также целенаправленно формируют среду в объеме полимерной матрицы введением разнополярных растворителей [23].

Зависимости, полученные при исследовании композитов ПММА/CdS методами ТГА и ДСК, приведены на рис. 3. При их рассмотрении выделены несколько сложных перекрывающихся процессов в интервале температуры 50–420°C. Они сопровождаются понижением массы образца, соответственно в интервалах температуры 50–230°C 0.2202 мг (3.427% от исходной массы образца), 230–300°C 1.010 мг (15.72%) и 300–420°C 5.183 мг (80.66%). Масса остатка образца после завершения процессов равна 0.0128 мг (0.199%). Оценочный расчет по массе остатка вещества указывает на образование в остатке CdSO_4 : при концентрации Cd^{2+} в исходном растворе 0.010 моль/л масса остатка, с учетом значимости величины, должна составлять 0.013 мг, по данным термограммы она равна 0.0128 мг. Полученный результат не противоречит данным рентгенофазового анализа, подтверждающим переход $\text{CdS} \rightarrow \text{CdSO}_4$ при нагревании сульфида кадмия на воздухе.

Как и для ПММА, первый процесс на термограмме ПММА/CdS (рис. 3а) при значениях тем-

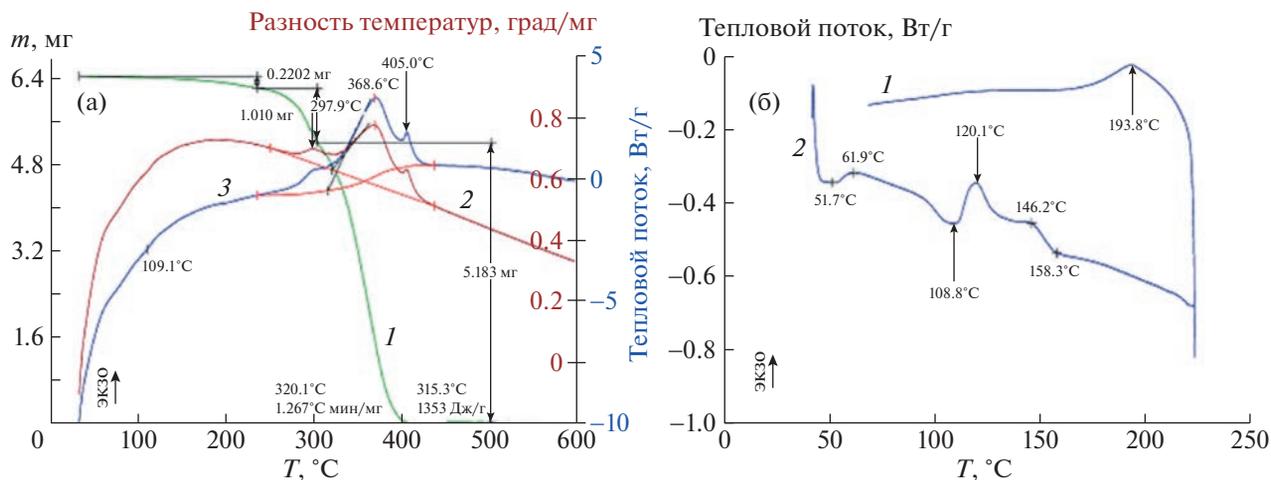


Рис. 3. а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца композита ПММА/CdS, $m = 6.4260$ мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температуры (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца композита ПММА/CdS, $m = 5.0580$ мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока.

пературы, начиная с 50°C , связан с удалением низкомолекулярных компонентов из состава композита. Процесс сопровождается незначительной потерей массы (до температуры 235°C потеря массы составляла 0.2202 мг, 3.4%), а также незначительным увеличением теплового потока (рис. 3). В отличие от ПММА, здесь можно видеть небольшой экзотермический эффект с максимумом по ДТА 297.9°C (рис. 3а), который связан с разложением комплексов трифторацетатов металлов [23]. Следующий экзотермический эффект, как и для ПММА (рис. 3а), отражает процесс деполимеризации. Далее, при температуре 405.0°C наблюдается еще один экзотермический эффект, которого нет на термограмме ПММА. Его появление связано с дальнейшим преобразованием модификаторов при увеличении температуры [23, 38].

Первый, проявившийся на диаграмме ДСК процесс в интервале температуры $50\text{--}100^\circ\text{C}$ (рис. 3б), как и для ПММА (см. рис. 2б), связан с изменениями поверхности образца и удалением низкомолекулярных компонентов из состава композита. Второй процесс более сложный. Он отражает расстекловывание композита. Исходя из реперных значений температурных максимумов на рис. 2б и 3б (спектры 2), для немодифицированного ПММА максимум эффекта можно считать усредненным по положению. Для композита ПММА/CdS он оказывается разрешенным на две компоненты. Формирование первой компоненты в интервале температуры $108\text{--}130^\circ\text{C}$ с максимумом 120.1°C связано с изменением состояния областей “свободного” полимера, не взаимодействующего с частицами модификатора. При более высокой температуре ($130\text{--}160^\circ\text{C}$) меняется состояние полимера, окружающего части-

цы модификатора. Так, появление эффекта можно объяснить образованием более жестких структур в результате сшивки макромолекул при взаимодействии с частицами модификатора на их поверхности.

В спектрах фотолюминесценции композитов ПММА/CdS : Eu^{3+} присутствуют широкая полоса фотолюминесценции CdS с максимумом в области $610\text{--}620$ нм и накладывающиеся на нее узкие полосы люминесценции ионов Eu^{3+} [31, 32]. Наиболее интенсивные полосы люминесценции ионов Eu^{3+} связаны с ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (~ 598 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (~ 620 нм) и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (~ 702 нм) переходами $4f$ -электронов. Спектральная картина, относящаяся к люминесценции ионов Eu^{3+} , по виду близка к спектрам люминесценции композита ПММА : Eu^{3+} и порошка трифторацетата европия [23]. Малые отличия спектров люминесценции ионов Eu^{3+} в различных матрицах объясняются экранированием $4f$ -электронной оболочки $5s^25p^6$ электронами [29, 30]. Неоднородное уширение спектральных полос вызвано неэквивалентностью люминесцирующих центров в аморфной полимерной матрице. Дополнительным фактором неоднородного уширения является неэквивалентность расположения ионов Eu^{3+} в составе композита. Они находятся на поверхности частиц CdS и в полимерной матрице в несвязанном с частицами CdS состоянии. При увеличении концентрации трифторацетата европия в полимеризуемой смеси доля ионов Eu^{3+} , несвязанных с частицами CdS в полимерной матрице, возрастает.

Увеличение концентрации ионов Eu^{3+} , как и уменьшение времени синтеза композитов с 24 до 8 ч, определяющих состояние поверхности ча-

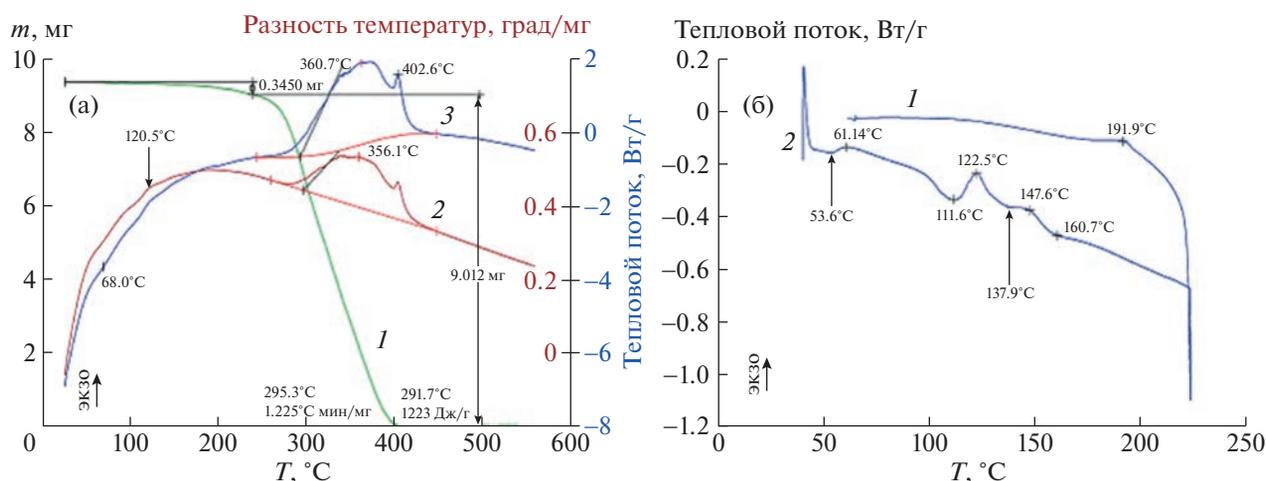


Рис. 4. а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца композита ПММА/CdS : Eu³⁺, $m = 9.3710$ мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температуры (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца композита ПММА/CdS : Eu³⁺, $m = 3.1910$ мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока. [Eu³⁺] = 0.010 моль/л полимеризуемой смеси.

стиц CdS [31, 32], приводит к смещению максимума широкой полосы фотолюминесценции CdS в область >700 нм (см. рис. 1, спектр 5). Данный технологический прием позволяет разделить в шкале длины волн области люминесценции CdS и ионов Eu³⁺, обеспечивая этим чистоту “цвета” свечения ионов Eu³⁺ и создавая возможность изменять цвет свечения одного и того же образца при изменении длины волны возбуждающего излучения.

В спектре возбуждения люминесценции композита ПММА : CdS : Eu³⁺ на фоне широкой полосы возбуждения фотолюминесценции CdS зарегистрированы полосы возбуждения люминесценции ионов Eu³⁺ с максимумом 394 и 466 нм (рис. 1, спектр 6). Их положение соответствует наиболее интенсивным полосам ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ электронных переходов в спектре поглощения ионов Eu³⁺ [31, 32]. Полоса с максимумом 326 нм [23, 31, 32] отвечает за сенсibilизационную составляющую люминесценции ионов Eu³⁺. Баттохромное смещение максимума данной полосы относительно ее положения в спектрах трифторацетата европия (порошок) и композиций ПММА : Eu³⁺ (312 \rightarrow 326 нм) связано с аддитивным вкладом интенсивности полосы возбуждения CdS. Изменения в спектрах композитов ПММА/CdS : Eu³⁺ после увеличения концентрации ионов Eu³⁺ в составе полимеризуемой смеси до 0.10 моль/л, а, следовательно, и в составе композита, проявились возрастанием интенсивностей полос, связанных с переходами $4f$ -электронов ионов Eu³⁺, а также уширением, обусловленным различным

положением ионов Eu³⁺ в составе композита [32]. В целом, спектральная область возбуждения фотолюминесценции композита ПММА/CdS : Eu³⁺ накладывается на полосы в его спектре поглощения. Положение составляющих этой сложной полосы соответствует положению полос поглощения и возбуждения в спектрах отдельных компонентов композита, а именно CdS, комплексов европия с органическими лигандами (карбоксильные группы макромолекул, трифторацетат ионы) на поверхности частиц CdS и в объеме полимерной матрицы. Обсуждение данного спектра приведено в работе [31].

На зависимостях ТГА (рис. 4а) наблюдаются изменения, связанные с усложнением состава композитов после введения ионов Eu³⁺. Они выражаются в уширении сигналов в результате наложения термических процессов. В целом, отмеченные ранее процессы воспроизводятся. Однако после удаления низкомолекулярных компонентов композита и перестройки его поверхности (начало эффекта при 53.6°C по ДСК; рис. 4б), на диаграмме зарегистрирован один сложный экзоэффект в интервале температуры 230–440°C по кривой ДТА (рис. 4а). Эффект включает, по крайней мере, три составляющих. Первая выражена слабо, она проявляется в виде плеча на восходящей ветви с максимумом ~ 300 °C. Максимум наиболее интенсивной и широкой компоненты находится при 358°C. Температура третьего максимума 402.6°C.

Общий вид зависимостей ДСК после введения в состав композитов ионов Eu³⁺ воспроизводится (рис. 4б). Изменение теплового потока в интерва-

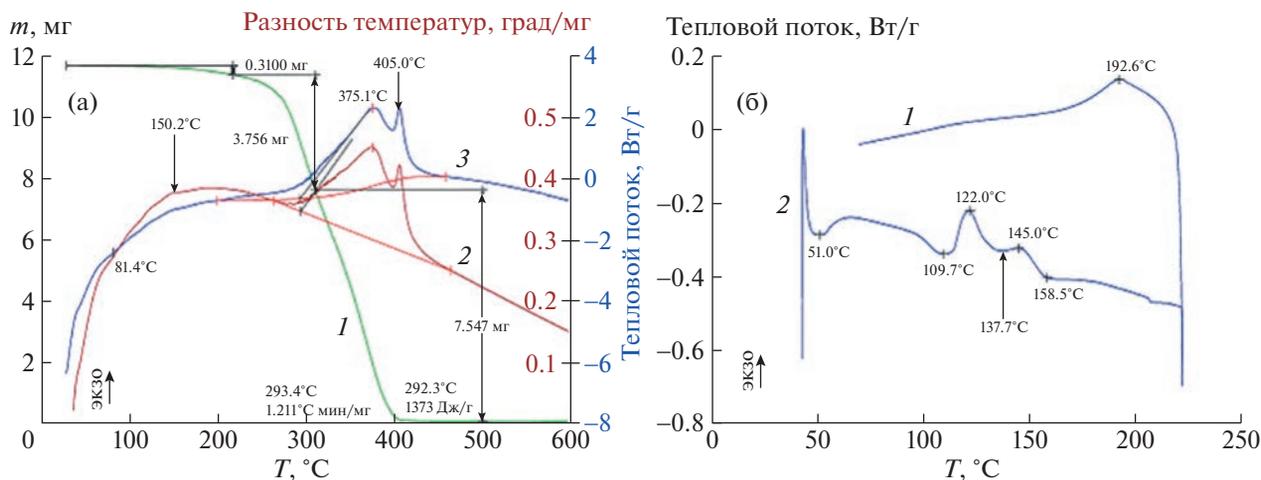


Рис. 5. а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца композита ПММА/CdS : Eu^{3+} , $m = 11.6780$ мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температуры (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца композита ПММА/CdS : Eu^{3+} , $m = 5.3600$ мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока. $[\text{Eu}^{3+}] = 0.10$ моль/л полимеризуемой смеси.

ле температуры 111.6–160.7°C, соответствующее выходу композита из стеклообразного состояния, является сложным. Значения температуры максимумов его компонент равны 122.5 и 147.6°C. Как и на диаграмме композита ПММА/CdS, они соответствуют изменениям состояния ПММА в областях, свободных от модификатора и в его окружении.

На рис. 5 приведены диаграммы ТГА и ДСК композита ПММА/CdS : Eu^{3+} после увеличения концентрации ионов Eu^{3+} до 0.10 моль/л. При общей воспроизводимости хода зависимостей на диаграмме ТГА (рис. 5а) есть ряд отличий. Зависимость ДТА в интервале температуры 250–450°C сложная и лучше разрешенная. Это видно из сравнения зависимостей 2 на рис. 4а и 5а. Лучшее разрешение в последнем случае связано с первым из трех процессов, протекающим при температуре 250–350°C, отнесенном к разложению трифторацетата европия [23]. На зависимости 1 рис. 5а, отражающей изменения массы, проявляются три участка, которым соответствуют значения потери массы 0.3100 (2.7%), 3.756 и 7.547 мг, с остатком после завершения процесса, равным 0.065 мг (0.556%). Увеличение доли остатка с 0.15% для композита, содержащего 0.010 моль/л соли европия (рис. 4а), до 0.56% для композита, содержащего 0.10 моль/л соли европия, обусловлено формированием в остатке при температуре 450°C бóльшего количества смеси фторида, оксифторида и оксида европия. Образование этих продуктов при разложении трифторацетата европия подтверждено результатами ТГА [23, 38].

С помощью метода ДСК, как и в предыдущих случаях, зарегистрированы три процесса (рис. 5б). Процесс, связанный с удалением низкомолекулярных компонентов из состава композита, протекает при значениях температуры <200°C. По зависимости ДТА ему соответствуют большие значения температуры: 81.4 и 150.2°C (рис. 5а), 68.0 и 120.5°C (рис. 4а). На диаграммах ДСК значения температуры, отражающие изменение тепловых потоков, практически совпадают; реперные значения температуры процессов в интервале 100–175°C также близки (рис. 4б и 5б). Это подтверждает их связь с изменением состояния полимерной матрицы.

Отметим и увеличение изменения температуры после введения в ПММА модификаторов с 0.572 град мин/мг (309.6°C; рис. 2а) до 1.267 град мин/мг (320.1°C; рис. 3а), 1.225 град мин/мг (295.3°C; рис. 4а) и 1.211 град мин/мг (293.4°C; рис. 5а). Изменение величины теплового потока на стадии разложения ПММА 473.1 Дж/г (305.8°C; рис. 2а). Для композитов оно составляет 1353 Дж/г (315.3°C; рис. 3а), 1223 Дж/г (291.7°C; рис. 4а), 1373 Дж/г (292.3°C; рис. 5а). Эти изменения объясняются вкладом модификаторов в процессы, протекающие при термическом разложении композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования обнаружено возникновение новой оптической функциональности у ПММА, появляющейся после введения в его состав наноразмерных частиц люминесцирующего полупроводника и ионов Eu^{3+} . Базовое

светопропускание композитов при длине волн >450 нм соответствует пропусканию немодифицированного ПММА (92% при толщине образца до 5 мм). Расстекловывание композитов происходит в интервале температуры 106–160°C, при этом процесс является сложным. Увеличение температуры расстекловывания композита объясняется возникновением сшивок в результате взаимодействия макромолекул с частицами модификатора на их поверхности. В целом, процесс термического разрушения композитов завершается при значениях температуры ~450°C практически полным “выгоранием” исследуемых образцов. Выделение низкомолекулярных компонентов из состава композита может быть минимизировано “отжигом” образцов при значениях температуры меньше температуры стеклования в процессе их подготовки к практическому применению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto Y. // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. № 3–4. P. 455.
2. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 4. С. 1026.
3. Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
4. Карасев В.Е., Петроченкова Н.В. Лантаноидсодержащие полимеры. Владивосток: Дальнаука, 2005.
5. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: Казанский гос. тех. ун-т, 2010.
6. Biryukov A.A., Izaak T.I., Babkina O.V., Svetlichnyi V.A. // Russ. Physics J. 2006. V. 49. № 12. P. 1354.
7. Mohan S., Oluwafemi O.S., Songca S.P., George S.C., Miska P., Rouxel D., Kalarikkal N., Thomas S. // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2015. V. 39. P. 587.
8. Rosiles-Perez C., Cerdán-Pasarán A., Sidhik S., Esparza D., López-Luke T., E. de la Rosa // Solar Energy. 2018. V. 174. P. 240.
9. Kunstman P., Coulon J., Kolmykov O., Moussa H., Balan L., Medjahdi G., Lulek J., Schneider R. // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 760.
10. Galyametdinov Y.G., Sagdeev D.O., Voronkova V.K., Sukhanov A.A., Shamilov R.R. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 1. P. 172.
11. Abozaid R.M., Lazarević Z.Ž., Radović I., Gilić M., Šević D., Rabasović M.S., Radojević V. // Opt. Mater. 2019. V. 92. P. 405.
12. Isaeva A.A., Smagin V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1199.
13. Smagin V.P., Isaeva A.A. // Techn. Phys. 2021. V. 66. № 5. P. 784.
14. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975.
15. Zgaren I., Sellami K., Jaziri S. // Sensor Lett. 2009. V. 7. № 5. P. 967.
16. Серова В.Н. // Вестн. Казанского техн. ун-та. 2010. № 9. С. 221.
17. Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 41.
18. Морозова Н.К., Данилевич Н.Д., Олешко В.И., Вильчинская С.С. // Изв. вузов. Сер. Электроника. 2012. Т. 95. № 3. С. 3.
19. Vineeshkumar T.V., Rithesh R.D., Prasanth S., Unnikrishnan N.V., Philip R., Sudarsanakumar C. // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 439.
20. Saluja J.K., Parganiha Y., Tiwari N., Dubey V., Tiwari R., Prabhath A. // Optik. 2016. V. 127. P. 7958.
21. Пивен Н.Г., Щербак Л.П., Фейчук П.И., Калитчук С.М., Крылюк С.Г., Корбутяк Д.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 315.
22. Khairutdinov R.F. // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. № 2. P. 37.
23. Смагин В.П., Мокроусов Г.М. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Барнаул: Алтайский гос. ун-т, 2014.
24. Mukherjee P., Shade Ch.M., Yingling A.M., Lamont D.N., Waldeck D.H., Petoud S. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 16. P. 4031.
25. Mukherjee P., Sloan R.F., Shade Ch.M. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 27. P. 14451.
26. Liang Z., Mu J., Han L., Yu H. // J. Nanomater. 2015. Article ID 519303.
27. Debnath G.H., Mukherjee P., Waldeck D.H. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 26495.
28. Tuan C.A., Yen V.H., Cuong K.C., Thuy N.T.M., An P.M., Ngoc N.T.B., Hue D.T., Xayyadeth A., Peng Y., Le N.N., Van N.T.K., Ha L.T., Kien N.T., Ha C.V. // J. Lumin. 2021. V. 236. P. 118106.
29. Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals. New York: Interscience Publ., 1968.
30. Кузнецова В.В., Севченко А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1959. Т. 23. № 1. С. 2.
31. Smagin V.P., Eremina N.S., Isaeva A.A., Lyakhova Yu.V. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 3. P. 263.
32. Smagin V.P., Eremina N.S., Leonov M.S. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 2. V. 103.
33. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968.
34. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
35. Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1588.
36. Smagin V.P., Isaeva A.A., Eremina N.S., Biryukov A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 6. P. 1020.

37. *Isaeva A.A., Smagin V.P., Zyablitskaya V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 144.
38. *Smagin V.P., Maier R.A., Mokrousov G.M., Batalov A.P.* // Polymer Science B. 1999. V. 41. № 3–4. P. 83.
39. *Buyanov A.V., Mayer R.A., Mokrousov G.M., Smagin V.P.* // Polymer Science B. 1999. V. 41. № 9–10. P. 292.
40. *Tong X., Kong X.-T., Wang C., Zhou Y., Navarro-Pardo F., Barba D., Ma D., Sun S., Govorov A.O., Zhao H., Wang Z.M., Rosei F.* // Adv. Sci. 2018. V. 5. № 8. P. 1800656.
41. *Feng H., Tang L., Zeng G., Zhou Y., Deng Y., Ren X., Song B., Liang Ch., Wei M., Yu J.* // Adv. Coll. Int. 2019. V. 267. P. 26.
42. *Esquivel-Castro T.A., Ibarra-Alonso M.C., Oliva J., Martínez-Luévanos A.* // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 96. P. 915.
43. *Selopal G.S., Zhao H., Liu G., Zhang H., Tong X., Wang K., Tang J., Sun X., Sun S., Vidal F., Wang Y., Wang Z.M., Rosei F.* // Nano Energy. 2019. V. 55. P. 377.
44. *Исаева А.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2023.

УДК 541.64:547.315.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛИЦЕНТРОВОГО ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ИНВЕРСНОГО АЛГОРИТМА МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО¹

© 2023 г. В. М. Янборисов^{a,*}, Д. В. Стяжкин^b, В. З. Мингалеев^b, В. П. Захаров^a

^aУфимский университет науки и технологий
450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Россия

^bУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450054 Уфа, проспект Октября, 71, Россия

*e-mail:yanborisovvm@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Для полимеризации бутадиена в присутствии полицентрового катализатора $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ решена обратная кинетическая задача с идентификацией кинетической схемы и определением кинетических параметров. Предварительно экспериментальное молекулярно-массовое распределение макромолекул полибутадиена аппроксимировано суперпозицией распределений Флори. Моделирование полимеризации проведено методом Монте-Карло с использованием нового быстродействующего “инверсного” алгоритма, позволившего на два порядка сократить время вычислений по сравнению с классической схемой метода. Показано, что для идентификации кинетической схемы полимеризации диенов в присутствии полицентровых катализаторов недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей конверсии мономера от времени и зависимостей средних масс (или средних степеней полимеризации) от времени полимеризации. Требуется также совпадение молекулярно-массовых распределений при всех временах полимеризации.

DOI: 10.31857/S2308113923700456, EDN: WZLPFC

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции использования полимерных материалов предполагают точное задание их эксплуатационных характеристик. Это в свою очередь стимулирует разработку и совершенствование способов прецизионного контроля молекулярной структуры синтетических полимеров [1, 2]. Широкие возможности для точного регулирования молекулярной структуры полимеров открывает каталитическая полимеризация [3–7]. С помощью подобранного катализатора можно вовлечь новые мономеры в сополимеризацию, регулировать последовательность распределения звеньев сомономеров и стереоизомеров вдоль цепи, регулировать длину цепей и их топологическое строение. Для устойчивого получения коммерческих полимеров, удовлетворяющих постоянно растущим требованиям потребителей, большую роль играет также правильная настройка параметров технологического процесса, которая учитывает специфику строения и механизма действия используемых катализаторов. В связи с

этим в разработке полимерных материалов с точно заданными эксплуатационными характеристиками большую роль играют методы математического моделирования [8–10].

За последние десять лет в области каталитической полимеризации достигнуты значительные успехи не только в разработке новых катализаторов, но и в математическом моделировании процессов полимеризации. Широкое распространение математических методов в разработке полимерных материалов обусловлено тем, что такие методы могут быть использованы в качестве мощного инструмента для изучения механизма полимеризации (обратные задачи). В данном случае математическому описанию и обработке подвергаются, как правило, лабораторные эксперименты [11]. Полученные в результате решения обратных задач данные могут быть использованы для построения комплексных математических моделей, описывающих реальный технологический процесс с учетом конструкции реактора, а также физических процессов тепло- и массопереноса. Такие модели, решающие прямые задачи, фактически представляют собой цифровой двой-

¹ Работа была подготовлена для выпуска, посвященного юбилею академика Ю.Б. Монакова.

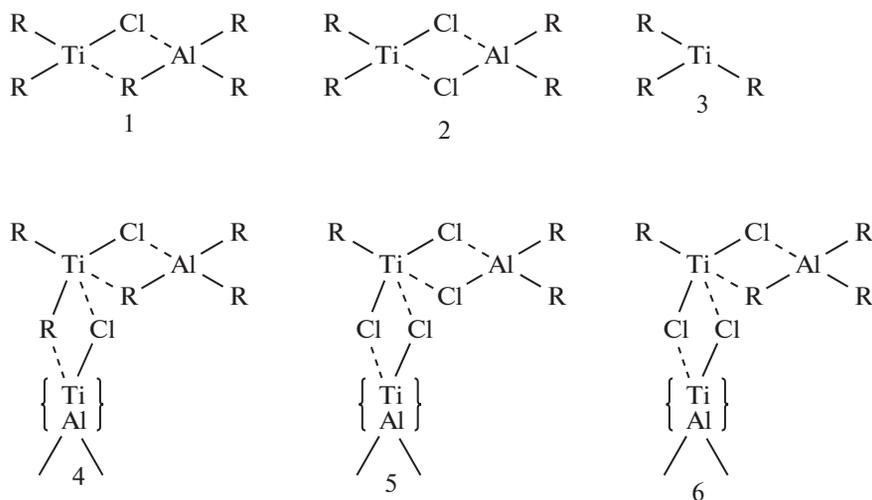
ник производственного процесса и служат для управления им [9, 12]. Подобная преэмптенность называется многоуровневым моделированием, которое в настоящее время широко используется для процесса получения полиолефинов [11, 13–18].

Применительно к синтезу полиолефинов под действием гетерогенных катализаторов микроуровень описывает кинетику полимеризации, молекулярно-массовые и композиционные распределения (**КР**) на уровне реагирующих молекул [19, 20]. Мезоуровень полимеризации характеризует кинетику, ММР и КР полимеров на уровне единичной частицы катализатора с учетом явлений теплопереноса и диффузии в порах различной иерархии [21, 22]. Макроуровень полимеризации описывает ММР, КР, выход полимера и его макроскопические свойства (размер частиц, насыпная плотность, показатель текучести расплава и т.д.) для всего продукта при определенных условиях ведения процесса [17, 23, 24]. Особенностью моделей уровня выше микроскопического является их гибридный характер, т.е. согласованное сочетание различных физических подмоделей с определенным подходом к их математической формулировке (детерминистский, вероятностный) [25, 26] и методам решения.

Ядром многоуровневой модели процесса получения промышленно важных полимеров является микроуровень, который определяет адекватность описания макроскопических свойств в дальнейших надстройках модели. В связи с этим вопросам идентификации кинетической схемы полимеризации и ее количественным характеристикам (концентрации, кинетические константы), расчету ММР и КР полимеров с помощью математической обработки экспериментальных результатов уделяется много внимания. Для синтеза полиолефинов и стереорегулярных каучуков

под действием катализаторов типа Циглера–Натта одним из ключевых является вопрос количественного описания кинетики полимеризации для определенных типов активных центров полимеризации (**АЦ**) и соответственно ММР и КР для полимеров. Для получения информации о числе типов АЦ, производящих фракции полимера с определенными параметрами молекулярного строения, используются экспериментальные ММР и КР для всего образца полимера. Для полиолефинов практическое применение нашли разработанные проф. Дж. Соаресом методы одномерной (только из ММР) и двумерной (из ММР и КР) деконволюции, позволяющие для коммерческих катализаторов определить число типов АЦ, производящих макромолекулы определенной длины, состава и разветвленности [19, 27–30]. Процедуры деконволюции экспериментальных ММР и КР полиолефинов на их элементарные составляющие для определенного типа АЦ используются для определения констант скоростей реакций, образующих кинетическую схему полимеризации [31–33].

Моделированию на микроуровне полимеризации 1,3-диенов на полицентровых катализаторах типа Циглера–Натта посвящена значительная часть работ академика РАН Юрия Борисовича Монакова. Отличительной особенностью данных работ является рассмотрение результатов математического моделирования кинетики полимеризации и ММР полидиенов совместно с данными квантово-химического моделирования структур АЦ [34]. В результате были определены различные варианты структур АЦ, вклад которых определяется природой катализатора, условиями его приготовления и условиями проведения полимеризации [35]. Ниже показано строение возможных типов АЦ, которые могут функционировать в титановых катализаторах $TiCl_4-AlR_3$ [34].



Следует отметить, что использование вероятностных методов при кинетическом моделировании ММР [31–33] затрудняет определение кинетических констант стадий полимеризации для каждого типа АЦ. Это связано с тем, что не всегда удается найти аналитическое выражение для зависимости доли полимера, произведенной АЦ определенного типа, от времени. Следовательно, возникает необходимость численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающих ММР, что является весьма трудной задачей [36]. Применительно к моделированию полимеризации 1,3-диенов под действием катализаторов Циглера–Натта дополнительная сложность связана с высокой изменчивостью числа типов АЦ; она отсутствует для “полиолефиновых” катализаторов, где число типов АЦ более постоянно при варьировании условий. В работе [37] решение обратной кинетической задачи полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ проводилось с применением модели “мгновенного” инициирования. Удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных данных удалось добиться только путем введения в рассмотрение некоего гипотетического “быстрого” агента. Тем не менее, сформулированная в работе [37] идея определения констант скорости реакции дезактивации АЦ оказалась удачной и была применена в работе [30].

В настоящей работе мы рассматриваем подход к моделированию на микроуровне, который объединяет решение обратных задач по идентификации АЦ с решением прямой задачи воспроизведения экспериментальных ММР методом Монте-Карло с помощью разработанного инверсного алгоритма. Инверсный алгоритм значительно сокращает время расчета, что позволяет многократно решать систему дифференциальных уравнений для ММР и тем самым определять кинетические параметры полимеризации на каждом типе АЦ. В качестве объекта исследования выбрана полимеризация бутадиена на катализаторе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Это связано с тем, что полученный на нем полибутадиен имеет весьма широкое ММР, что позволяет продемонстрировать возможности усовершенствованного подхода к моделированию полимеризации на микроуровне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в стеклянном реакторе объемом 250 мл при постоянном перемешивании в присутствии отдельно приготовленного (предварительная выдержка 30 мин при 0°C) катализатора $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при комнатной температуре в толуоле. Начальные концентрации мономера и катализатора составляли $[\text{бутадиен}]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 6 \times 10^{-3}$ моль/л.

Соотношение $\text{Al} : \text{Ti} = 1.6$. Все операции по приготовлению катализатора и проведению полимеризации выполняли в атмосфере аргона. Выход полимера определяли гравиметрическим методом. Молекулярную массу и ММР находили методом гель-проникающей хроматографии на приборе “Waters GPC – 2000” (30°C, элюент толуол, скорость элюирования 1 мл/мин, узкодисперсный полистирольный стандарт; параметры соотношения Марка–Куна–Хаувинка $K = 3.05 \times 10^{-4}$, $a = 0.725$ [38]).

Анализы выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии Российской академии наук и Регионального центра коллективного пользования “Агидель” Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Прямую задачу моделирования процесса полимеризации решали методом Монте-Карло с помощью разработанного инверсного алгоритма [39, 40]. Данный алгоритм позволил добиться ускорения расчетов примерно в 100 раз по сравнению с классическим алгоритмом метода Монте-Карло на основе цепей Маркова. Ускорение достигнуто за счет инверсии: по классическому алгоритму для каждого элемента ансамбля случайным образом разыгрываются акты различных событий; в “инверсном” алгоритме событие разыгрывается только для некоторых элементов ансамбля в соответствии со скоростями реакций. Расчеты проводили для ансамбля до 5×10^6 молекул катализатора и до 5×10^{10} молекул мономера.

Программный комплекс позволяет проводить расчеты в двух режимах. В режиме “без датчика” рассчитываются только число элементарных актов реакций и модельные зависимости конверсии мономера $U(t)$ и среднечисленной степени полимеризации $\bar{P}_n(t)$ от времени полимеризации. В режиме “с датчиком” вычисляются ММР и молекулярные массы макромолекул. В режиме “без датчика” решение прямой задачи происходит за доли секунды, что позволяет решать обратные задачи, в которых требуется многократное решение прямой задачи. Время решения прямой задачи в режиме “с датчиком”, т.е. с применением метода Монте-Карло, зависит от величины ансамбля и максимально составляет несколько десятков минут.

Обратную задачу определения кинетических параметров решали, аппроксимируя экспериментальные зависимости конверсии мономера и среднечисленной степени полимеризации методом наименьших квадратов, а также сравнивая модельные и экспериментальные ММР в различные моменты полимеризации. Использовали два

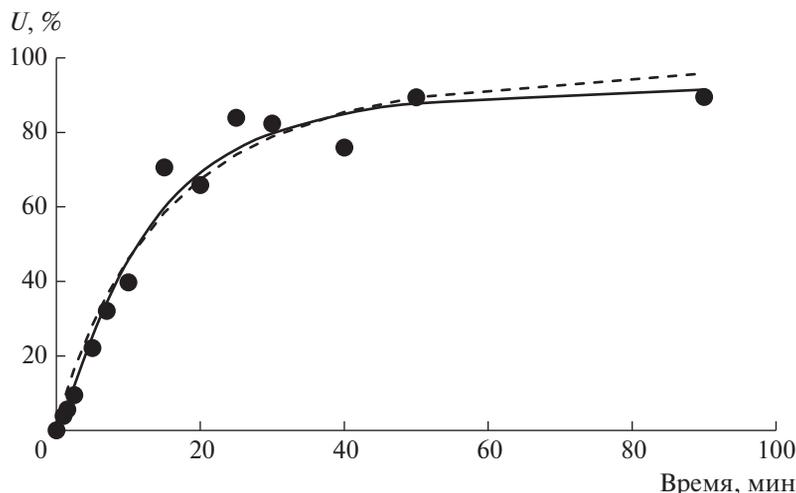


Рис. 1. Зависимость выхода полибутадиена от времени полимеризации. Точки — эксперимент, кривые — расчет (пунктир — “мгновенное” инициирование, сплошная — “медленное” инициирование).

метода: метод случайного спуска и метод Гаусса–Ньютона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На начальном участке конверсионной кривой при полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{—Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (рис. 1, кривая 1) наблюдается слабая S-образность, что может быть обусловлено наличием медленного инициирования. В случае медленного инициирования в начальный момент времени в системе отсутствуют АЦ полимеризации, но есть потенциальные центры (ПЦ), которые в результате реакции инициирования превращаются в АЦ:



Если пренебречь S-образностью, то при $t = 0$ все АЦ в системе уже сформированы. Тогда формально скорость реакции инициирования равна скорости реакции роста цепей $k_i = k_p$, т.е. инициирование практически мгновенное. В связи с этим моделирование полимеризации методом Монте-Карло проводили по вариантам “мгновенного” и “медленного” инициирования.

Конверсия мономера не достигает 100%, начиная со времени 50 мин она не изменяется (рис. 1). Следовательно, происходит дезактивация АЦ в процессе полимеризации, и к $t = 50$ мин практически все АЦ дезактивируются.

Выход зависимости $\bar{P}_n(t)$ на горизонтальное плато (рис. 2, точки 1) означает, что передача цепи на сокатализатор либо вовсе отсутствует, либо очень мала, и имеется только передача цепи на мономер. Исходя из значений полидисперсности

(рис. 3), ММР полибутадиена является достаточно широким. В самом начале полимеризации полидисперсность резко возрастает, а затем постепенно снижается. Такое изменение может быть обусловлено наличием нескольких типов АЦ, причем к концу полимеризации число типов АЦ может уменьшаться.

В начале полимеризации ММР постепенно сдвигается в длинно-цепную область. Начиная с времени 7 мин ММР можно считать неизменным в пределах погрешности опыта (рис. 4). По высокомолекулярной границе ММР полибутадиена в соответствии с работой [10] оценили минимальное значение константы скорости роста цепей на “быстрых” АЦ, производящих самые длинные макромолекулы. При времени полимеризации $t = 1$ мин константа скорости роста цепей $k_p \sim P_{max}/([M]_0 t) = 32000/1.5 = 21000 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, где P_{max} — наибольшее значение в гель-хроматограмме, $[M]_0$ — начальная концентрация мономера. При такой величине k_p будет достигнута максимальная длина макромолекулы ПБ при росте на АЦ без каких-либо передач цепи. Учитывая, что для формирования ММР (рис. 4) необходимо хотя бы несколько актов передачи цепи, оценку следует повысить в несколько раз. Для самых “быстрых” АЦ окончательная оценка $k_p > 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевым параметром полицентровой каталитической системы является число типов АЦ. При аппроксимации ММР суперпозицией распределений Флори определены число типов АЦ N , среднечисленная масса ПБ, полученного на АЦ j -го типа, \bar{M}_{nj} и массовая доля фракции полимера, полученного на j -том типе АЦ, W_j .

Если происходит только передача цепи на мономер, и нет дезактивации АЦ, то ММР должно

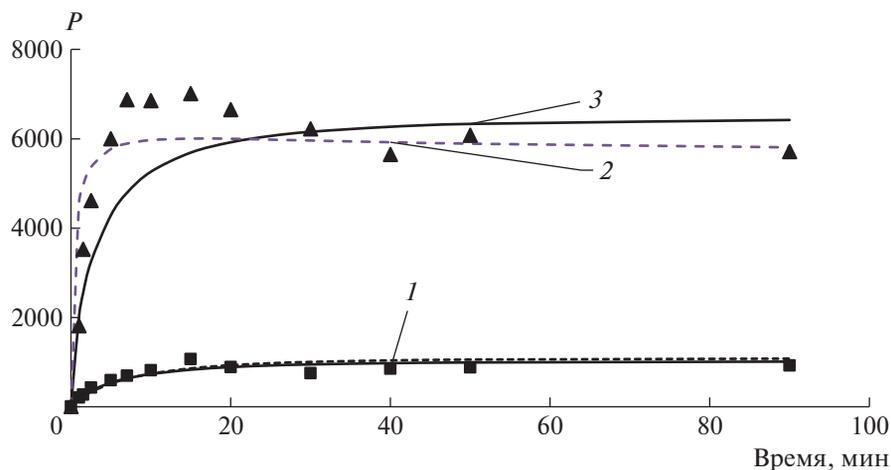


Рис. 2. Зависимость среднечисленной (1) и среднемассовой (2, 3) степени полимеризации от времени полимеризации: 2 – “мгновенное” инициирование, 3 – “медленное” инициирование.

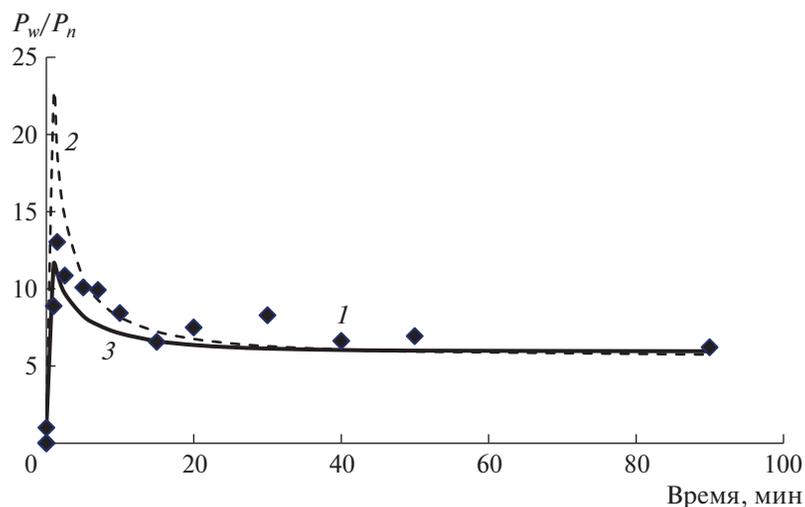


Рис. 3. Изменение полидисперсности ПБ в ходе полимеризации: 1 – эксперимент, 2 – “мгновенное” инициирование, 3 – “медленное” инициирование.

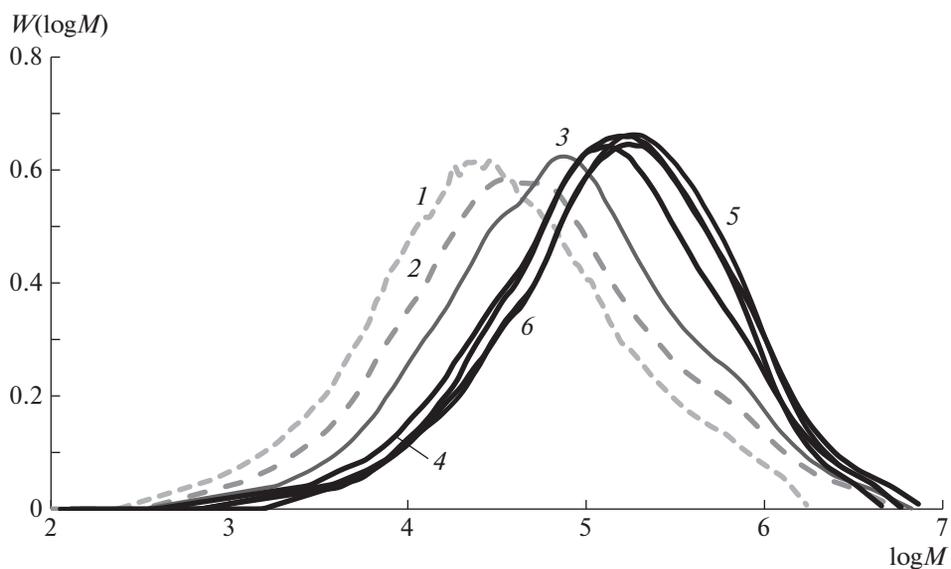


Рис. 4. Эволюция экспериментального ММР полибутадиена в ходе полимеризации. Время полимеризации 1 (1), 1.5 (2), 2.5 (3), 5 (4), 10 (5) и 90 мин (6).

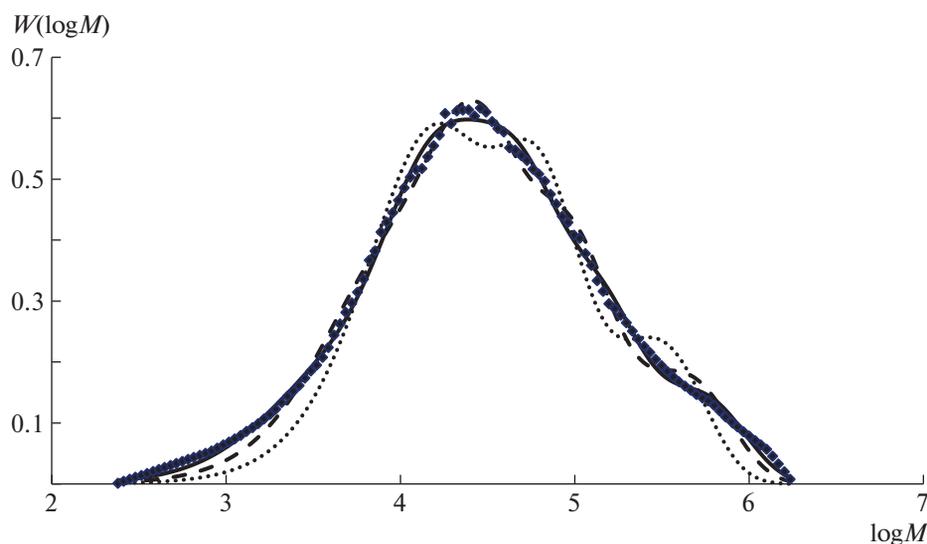


Рис. 5. Аппроксимация экспериментального (точки) ММР полибутадиена суперпозицией распределений Флори при $N = 3-5$. Число типов АЦ $N = 5$ (сплошная кривая), 4 (штриховая) и 3 (пунктирная).

быть суперпозицией распределений Флори, продуцируемых активным центром каждого типа. При наличии дезактивации АЦ так будет только для самых малых времен полимеризации. В связи с этим аппроксимировали экспериментальное ММР при времени полимеризации 1 мин; аппроксимацию проводили суперпозицией распределений Флори при различном числе типов АЦ (рис. 5):

$$\frac{dwt}{d(\log M)}(M) = \ln 10 \sum_{j=1}^N W_j \cdot M^2 / \bar{M}_{nj}^2 \cdot \exp(-M / \bar{M}_{nj})$$

В результате аппроксимации при разном числе типов АЦ найдены параметры, приведенные в табл. 1. Экспериментальное ММР отлично аппроксимируется суперпозицией пяти распределений Флори с коэффициентом корреляции Пирсона $R^2 = 0.997$ (табл. 1). При уменьшении числа типов АЦ результаты аппроксимации хуже (рис. 5, табл. 1). Таким образом, приходим к выводу, что число типов активных центров $N = 5$.

Методом Монте-Карло с применением инверсного алгоритма проведено моделирование полицентровой полимеризации с АЦ пяти типов; кинетические параметры подбирались с целью совпадения экспериментальных и модельных зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$, $\bar{P}_w(t)$, $\bar{P}_w / \bar{P}_n(t)$ и $\text{ММР}(t)$.

Таблица 1. Параметры парциальных распределений Флори

N	R^2	\bar{P}_{n1}	\bar{P}_{n2}	\bar{P}_{n3}	\bar{P}_{n4}	\bar{P}_{n5}	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5
5	0.997	22	103	300	980	4400	0.06	0.24	0.34	0.24	0.12
4	0.992	48	190	710	3660	—	0.13	0.38	0.32	0.15	—
3	0.964	110	470	2600	—	—	0.34	0.41	0.19	—	—

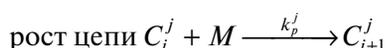
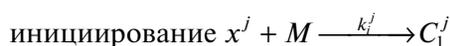
Таблица 2. Кинетические параметры модели с “мгновенным” иницированием

Тип АЦ	[АЦ] $\times 10^4$, моль/л	k_p , $\text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	k_d , мин^{-1}	k_m , $\text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	U , %
1	1.2	200	5	8	0.5
2	0.4	500	1	2	1.9
3	0.056	2000	0.01	4	18.0
4	0.025	10000	0.01	6	40.2
5	0.007	40000	0.025	7	35.2

Таблица 3. Кинетические параметры модели с “медленным” иницированием

Тип АЦ	[ПЦ] × 10 ⁴ , моль/л	[АЦ] _{max} × 10 ⁴ , моль/л	k _i × 10 ⁴ , М ⁻¹ мин ⁻¹	k _p , М ⁻¹ мин ⁻¹	k _d , мин ⁻¹	k _m , М ⁻¹ мин ⁻¹	U, %
1	1	0.064	2.8	370	7.5	5	0.5
2	0.15	0.022	2.8	3000	4.8	20	0.9
3	0.050	0.014	0.3	25000	1	55	10.4
4	0.005	0.003	0.16	100000	0.04	60	40.8
5	0.0030	0.002	0.17	150000	0.04	25	38.8

В исследуемой системе возможны следующие реакции:



Здесь x^j – ПЦ j -го типа, M – мономер, C_i^j – растущая “живая” цепь на АЦ j -го типа, P_i – “мертвая” цепь, i – степень полимеризации, $k_i^j, k_p^j, k_M^j, k_d^j$ – константы скоростей иницирования, роста цепей, передачи цепи на мономер, дезактивации АЦ, $j = 1-5$ – номер АЦ.

Приведенной схеме реакций соответствует система дифференциальных уравнений

$$\frac{d[x^j]}{dt} = -k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M]$$

$$\frac{d[C^j]}{dt} = k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] - k_d^j [C^j]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (-k_p^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_M^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M])$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] + k_d^j [C^j])$$

с начальными условиями $[x^j](0) = x_0^j, [C^j](0) = 0, [M](0) = M_0, [P](0) = 0$.

При моделировании с “мгновенным” иницированием реакцию иницирования приравнивали к реакции роста цепи, что соответствует системе дифференциальных уравнений

$$\frac{d[C^j]}{dt} = -k_d^j [C^j]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (-k_p^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_M^j \cdot [C^j] \cdot [M])$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] + k_d^j [C^j])$$

с начальными условиями $[C^j](0) = [C^j]_0, [M](0) = M_0, [P](0) = 0$. Здесь $[C^j]$ – концентрация АЦ j -го типа (макроионов любой длины), $[P]$ – суммарная концентрация “мертвых” цепей.

Моделируя вариант с “мгновенным” иницированием, удалось добиться хорошего совпадения экспериментальных и модельных зависимостей $U(t), \bar{P}_n(t), \bar{P}_w(t)$ и $\bar{P}_w/\bar{P}_n(t)$ (рис. 1–3, кривые 2) при значениях кинетических параметров, приведенных в табл. 2. Однако ММР в разные моменты полимеризации воспроизвести не удалось (рис. 6, кривые 2). Особенно сильно модельные ММР отличаются от экспериментальных при малых временах полимеризации.

В модели с “медленным” иницированием удалось добиться хорошего совпадения всех экспериментальных данных с модельными зависимостями (рис. 1–3, 6, кривые 3) при соответствующих кинетических параметрах (табл. 3).

Константы скорости иницирования, найденные при решении обратной задачи, на несколько порядков ниже констант скорости роста цепей (табл. 3). Это позволяет назвать кинетическую схему моделью с “медленным” иницированием, которая предпочтительнее модели с “мгновенным” иницированием.

Концентрация ПЦ ниже концентрации $TiCl_4$ на несколько порядков (табл. 2, 3), что может быть связано с размером частиц твердой фазы титанового катализатора [41]. В процессе полимеризации максимальная концентрация АЦ составляет около 10% от концентрации ПЦ, причем она сильно отличается по типам АЦ: от 6% для АЦ первого типа до 70% для АЦ пятого типа (табл. 3). Различие объясняется конкуренцией реакций иницирования и дезактивации АЦ: “медленные” АЦ типов 1–3 быстро формируются, но также очень быстро дезактивируются и исчезают в первые минуты полимеризации (рис. 7, кривые 1–3), а “быстрые” АЦ типов 4–5 инициру-

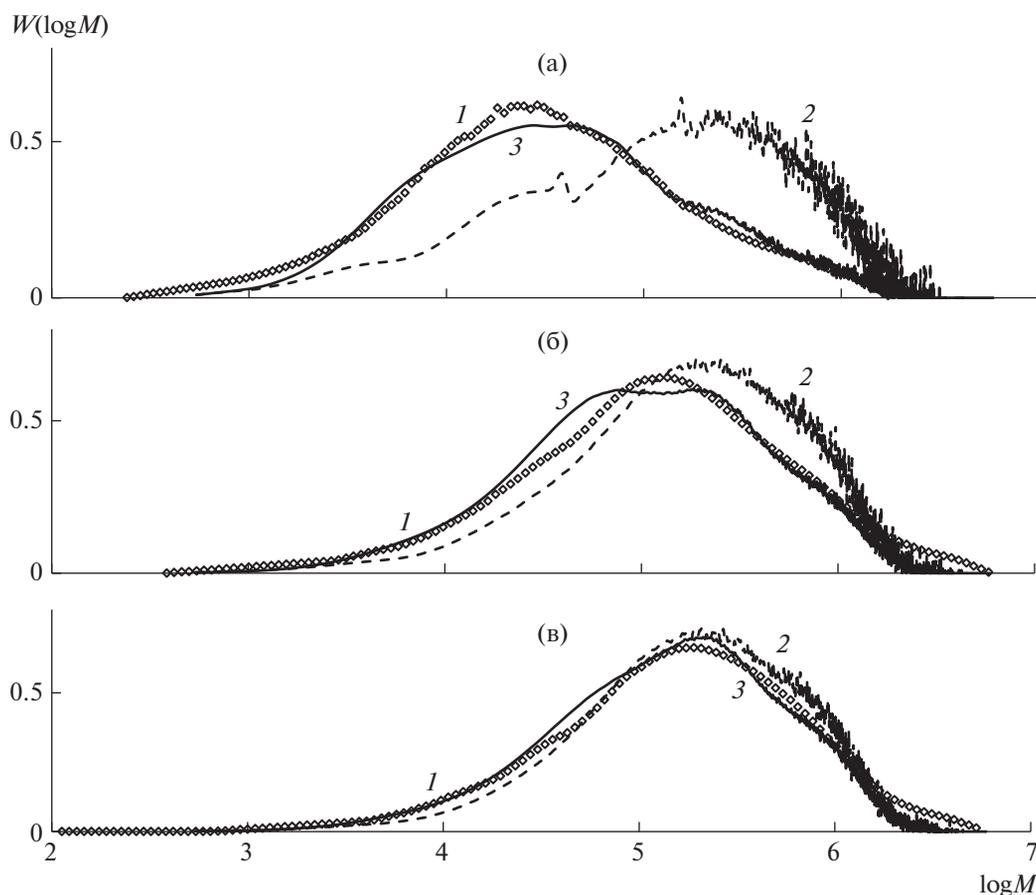


Рис. 6. ММР полибутадиена после 1 (а), 5 (б) и 10 мин полимеризации (в). 1 – эксперимент, 2 – “мгновенное” инициирование, 3 – “медленное” инициирование.

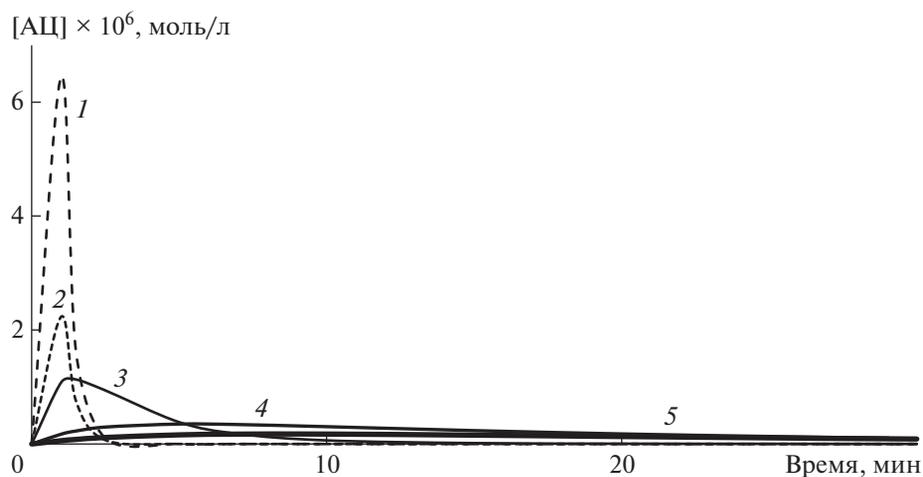


Рис. 7. Изменение концентрации АЦ в ходе полимеризации. Числа у кривых – тип АЦ.

ются медленнее и сохраняются гораздо дольше (рис. 7, кривые 4, 5).

Сравнивая модели с “мгновенным” и “медленным” инициированием, следует отметить, что

обе модели достаточно хорошо позволяют воспроизвести экспериментальные данные по конверсии мономера $\bar{U}(t)$, а также по зависимости среднечисленной $\bar{P}_n(t)$ и среднемассовой $\bar{P}_w(t)$

степени полимеризации от времени. Однако все эти зависимости реализуются при совершенно разных ММР. Таким образом, для идентификации кинетической схемы недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$ и $\bar{P}_w(t)$. Требуется также совпадение ММР при всех временах полимеризации, а не только при каком-то одном времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ полимеризация является полицентровой с числом типов АЦ, равным 5. В начале полимеризации быстро возникают “медленные” АЦ (первые три типа), полимеризация мономера на которых формирует низкомолекулярную область ММР полибутадиена. “Медленные” АЦ быстро дезактивируются и вносят незначительный вклад в конверсию мономера. Концентрация “быстрых” АЦ (типов 4 и 5) составляет не более 10% от общей концентрации АЦ, однако именно они вносят основной вклад в конверсию мономера благодаря очень высоким константам скорости роста цепей. АЦ типов 4 и 5 медленнее иницируются и дезактивируются, чем АЦ первых трех типов. Такая кинетическая схема позволяет объяснить сдвиг широкого ММР полибутадиена в высокомолекулярную область в начале полимеризации и неизменность ММР в дальнейшем.

Для идентификации кинетической схемы полимеризации диенов в присутствии полицентровых катализаторов недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$ и $\bar{P}_w(t)$. Требуется совпадение экспериментальных и модельных ММР при всех временах полимеризации. Разработанная математическая модель и программный комплекс на основе инверсного алгоритма метода Монте-Карло позволяют моделировать ММР полимеров, полученных на полицентровых катализаторах, за приемлемое время. Это дает возможность многократно рассчитывать ММР и тем самым проводить более точное определение кинетических параметров для каждого типа АЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-20024, <https://rscf.ru/project/23-13-20024/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tailor-Made Polymers / Ed. by J.R. Severn, J.C. Chadwick. Wiley-VCH, 2008.
2. Multimodal Polymers with Supported Catalysts / Ed. by A. Romina, A. Floran Prades, D. Jeremic. Cham: Springer Nature Switzerland, 2019.
3. Guan Zh. // Chem. Asian. J. 2010. V. 5. № 5. P. 1058.
4. Walsh D.J., Hyatt M.G., Miller S.A., Guironnet D. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 12. P. 11153.
5. Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts / Ed. by R. Hoff. New York: Wiley, 2018.
6. Visseaux M. // Catalysts. 2018. V. 8. № 10. P. 442.
7. Ricci G., Pampaloni G., Sommazzi A., Masi F. // Macromolecules. 2021. V. 54. № 13. P. 5879.
8. Vivaldo-Lima E., Mohammadi Y., Penlidis A. // Processes. 2021. V. 9. № 5. P. 1.
9. Sharma N., Liu Y.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 31. P. 14209.
10. Pladis P., Baltas A., Kanellopoulos V., Kiparissides C. // Macromol. React. Eng. 2014. V. 8. № 4. P. 392.
11. Soares J.B.P., Touloupidis V. // Multimodal Polymers with Supported Catalysts / Ed. by A. Alburnia, F. Prades, D. Jeremic. Cham: Springer Nature Switzerland, 2019.
12. Ahmad Sh., Hussaina M.A. // Chem. Ind. Chem. Eng. Quart. 2013. V. 19. № 1. P. 13.
13. Dompazis G., Kanellopoulos V., Kiparissides C. // Macromol. Mat. Eng. 2005. V. 290. № 6. P. 525.
14. Dompazis G., Kanellopoulos K., Touloupides V., Kiparissides C. // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. № 19. P. 4735.
15. Kulajanpeng K., Sheibatohman N., Tanthapanichakoon W., McKenna T. // Canad. J. Chem. Eng. 2022. V. 100. № 9. P. 2505.
16. Touloupidis V. // Macromol. React. Eng. 2014. V. 8. № 7. P. 508.
17. Soares J.P.B., McKenna T.F.L. // Canad. J. Chem. Eng. 2022. V. 100. № 9. P. 2432.
18. Yan W-Ch., Luo Zh-H., Lu Yi-H., Chen Xi-D. // AIChE J. 2012. V. 58. № 6. P. 1717.
19. Soares J.P.B. // Chem. React. Eng. 2001. V. 51. P. 3931.
20. Anantawaraskul S., Soares J.P.B., Wood-Adams P.M. // Macromol. Symp. 2004. V. 206. № 1. P. 69.
21. Huang K., Xie R. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 1. P. 338.
22. Zheng-Hong Luo, Shao-Hua Wen, De-Pan Shi, Zu-Wei Zheng // Macromol. React. Eng. 2010. V. 4. P. 123.
23. Dompazis G., Kanellopoulos V., Kiparissides C. // Macromol. React. Eng. 2005. V. 290. № 6. P. 525.
24. Krallis A., Ali M. Al., Kanellopoulos V. // Macromol. React. Eng. 2022. P. 2200009.
25. Liu B., Liu B., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 6. P. 1800054.
26. Zhou Y., Alizadeh A., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2021. V. 15. № 1. P. 2000043.
27. Anantawaraskul S., Bongsontia W., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2011. V. 5. № 11–12. P. 549.
28. Hornchaiya Ch., Anantawaraskul S., Soares J.P.B., Mehdiabadi S. // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. № 6. P. 1800522.
29. Alghyamah A.A., Soares J.P.B. // Macromol. Rapid. Commun. 2009. V. 30. № 4–5. P. 384.
30. Chen K., Mehdiabadi S., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 3. P. 206.
31. Chen K., Mehdiabadi S., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 6. P. 551.
32. Touloupidis V., Albrecht A., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 2. P. 1700056.

33. Мануйко Г.В., Бронская В.В., Аминова Г.А., Малышева К.Ш. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2022. Т. 23. № 9. С. 28.
34. Active Sites of Polymerization: Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity / Ed. by G. Zaikov, Yu. Monakov, N. Sigaeva, V. Urazbaev. Leiden: Brill, 2005.
35. Neodymium Based Ziegler Catalysts. Fundamental Chemistry / Ed. by O. Nuyken. Heidelberg: Spinger, 2006.
36. Saldívar-Guerra E. // Macromol. React. Eng. 2020. V. 14. № 4. P. 2000010.
37. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. Формирование молекулярно-массового распределения при полимеризации диенов в присутствии полицентровых каталитических систем. Уфа: Изд-во Уфимской гос. академии экономики и сервиса, 2012.
38. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963.
39. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. // Матем. моделирование. 2010. Т. 22. № 3. С. 15.
40. Янборисов В.М., Султанова А.А., Колесов С.В. // Матем. моделирование. 2016. Т. 28. № 4. С. 3.
41. Мингалеев В.З. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 1. С. 54.