



# *Высокомолекулярные* СОЕДИНЕНИЯ

Серия Б

Химия полимеров

Журнал теоретической и экспериментальной  
химии и физики высокомолекулярных соединений



НАУКА  
— 1727 —



---

---

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 66, номер 1, серия Б, 2024

---

---

## КАТАЛИЗ

- Полимеризация алкенов на катализаторах, содержащих ионные комплексы состава  $[2L \cdot M @ \text{ди-бензо-18-к-6}]^+ [\text{TiCl}_5 \cdot L]^-$  ( $L - \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M - \text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ )  
*Л. А. Ришина, У. В. Kissin, С. С. Лалаян, В. Г. Крашенинников, А. А. Заболотнов, В. А. Тускаев, С. Ч. Гагиева, Б. М. Булычев* 3
- Особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии новых карборановых комплексов рутения(II) и (III) с хелатными P–O–P-лигандами  
*Н. А. Князева, И. Д. Гришин* 14
- 

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

- Особенности синтеза привитых сополимеров хитозана и акриловой кислоты  
*В. О. Кудышкин, Э. М. Абрарова, Н. И. Бозоров, У. У. Жумартова, М. М. Усманова, Н. Ш. Ашууров, С. Ш. Рашидова* 23
- 

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

- Формирование композитных полимерных фотонных кристаллов и изучение их свойств методами оптической спектроскопии  
*Н. Н. Шевченко, О. Д. Якобсон, Е. М. Ивановка, А. В. Селькин* 31
- 

## ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

- Выделение серицина из коконов шелкопряда *Bombyx mori*, его характеристики и биологически активная добавка на его основе для профилактики сахарного диабета  
*А. А. Сарымсаков, С. С. Ярматов, Х. Э. Юнусов* 42
- 

## КОМПОЗИТЫ

- Формирование наночастиц оксида цинка в водных растворах карбоксиметилцеллюлозы и их физико-химические свойства  
*Х. Э. Юнусов, М. М. Мирхалисов, Н. Ш. Ашууров, А. А. Сарымсаков, С. Ш. Рашидова* 50
- 

## ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

- Размерные кинетические эффекты при полимеризации в аэрозоле  
*В. Б. Федосеев, Т. А. Ковылина, Е. Н. Федосеева* 59

УДК

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОСТАВА  
[2L·M@ДИ-БЕНЗО-18-К-6]<sup>+</sup>[TiCl<sub>5</sub>·L]<sup>-</sup> (L – CH<sub>3</sub>CN, M – Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)**

© 2024 г. Л. А. Ришина<sup>а, \*</sup>, У. V. Kissin<sup>б</sup>, С. С. Лалаян<sup>а</sup>, В. Г. Крашенинников<sup>а</sup>,  
А. А. Заболотнов<sup>а</sup>, В. А. Тускаев<sup>в</sup>, С. Ч. Гагиева<sup>в</sup>, Б. М. Бульчев<sup>в</sup>

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

<sup>б</sup>Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology  
123 Bevier Rd., Piscataway, NJ 08854, USA

<sup>в</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы 1, Россия

\*e-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru; rishina@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 07.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Изучены реакции полимеризации этилена, пропилена и сополимеризации этилена с октен-1 на новом типе постметаллоценовых катализаторов, содержащих ионные комплексы [2L·M@ди-бензо-18-краун-6]<sup>+</sup>[TiCl<sub>5</sub>·L]<sup>-</sup> (L – CH<sub>3</sub>CN, M – Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). В качестве сокатализатора использован бинарный активатор Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> при соотношении [Al] : [Mg] ~ 3. Получены линейный кристаллический полиэтилен, практически аморфный атактический полипропилен и статистические сополимеры этилена с октен-1, содержащие от 2 до 9% октена-1. Соплимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение и неоднородное распределение по составу, подобно сополимерам, синтезированным на классических катализаторах Циглера–Натта и многих системах постметаллоценового типа.

DOI: 10.31857/S2308113924010014, EDN: NPETJU

## ВВЕДЕНИЕ

Первый катализатор на основе соединений титана для синтеза ПЭ при низком давлении был открыт К. Циглером в 1953 г. Данный катализатор, представлявший собой комбинацию TiCl<sub>4</sub> и Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, имел ряд технологических преимуществ, поскольку его компоненты производились промышленным способом, были относительно дешевы и растворялись в алифатических и ароматических углеводородах. В связи с этим он практически сразу был использован для промышленного производства ПЭ высокой плотности [1, 2].

В настоящей статье приведены результаты исследования реакций гомо- и сополимеризации алкенов с использованием двух катализаторов на основе ионных комплексов, содержащих анион [TiCl<sub>5</sub>·L]<sup>-</sup> и катионы Li<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, координированные с краун-эфиром. Кристаллические комплексы имеют состав [2L·M@ди-бензо-18-краун-6]<sup>+</sup>[TiCl<sub>5</sub>·L]<sup>-</sup>, где L – CH<sub>3</sub>CN; M – Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>.

Первая успешная попытка использования таких комплексов в качестве компонентов катализаторов полимеризации этилена описана в работах [3, 4]. Задачей нашего исследования было углубленное изучение этих комплексов в реакциях полимеризации этилена и пропилена и сополимеризации этилена с октен-1, исследование кинетики полимеризации и сополимеризации алкенов, детальный анализ свойств полученных полимеров и сополимеров и сравнение представленных катализаторов с классическим катализатором Циглера.

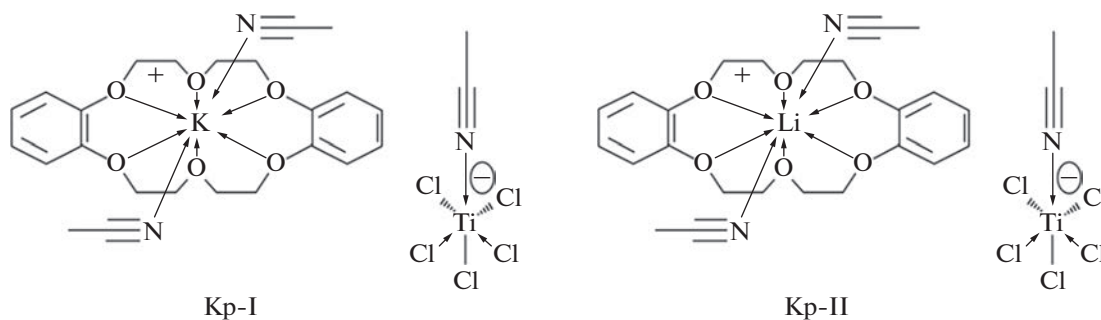
В качестве активатора использовали бинарный сокатализатор Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> при соотношением [Al] : [Mg] ≈ 3, который, как мы показали ранее, является универсальным для активации традиционных катализаторов Циглера–Натта [5–8], соединений типа Ti(OR)<sub>4</sub> [6, 9], металлоценовых комплексов [10] и различных постметаллоценовых катализаторов [5, 6, 11–14]. В частности, система TiCl<sub>4</sub>–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> – очень активный катализатор полимеризации этилена,

сополимеризации этилена с алкенами (синтез ПЭНП) и полимеризации пропилена (синтез атактического ПП) [7, 8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Компонентами каталитических систем служили ионные комплексы, содержащие анион  $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$ , и катионы  $\text{Li}^+$  или  $\text{K}^+$ , координированные с молекулой ди-бензо-18-краун-6. Общая формула комплексов в кристаллическом состоянии имеет вид  $[2\text{CH}_3\text{CN} \cdot M@ди-бензо-18-краун-6]^+[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$ , где  $M = \text{Li}$  (прекатализатор Кр-I) или  $\text{K}$  (прекатализатор Кр-II):



Ионные комплексы получали реакцией  $\text{LiCl}$  или  $\text{KCl}$  с  $\text{TiCl}_4$  в присутствии одного эквивалента ди-бензо-18-краун-6 в безводном ацетонитриле согласно [3, 4]. Состав и кристаллическая структура комплексов определены методами элементного анализа, ЯМР, MALDI MS-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом [4].

Этилен и пропилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об. %) Московского нефтеперерабатывающего завода, а также  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (раствор в гептане 0.8 моль/л) и  $\text{MgV}_2$  (раствор в гептане 0.5 моль/л) фирмы “Acros” использовали без дополнительной очистки. Толуол квалификации “ос. ч.” и октен-1 кипятили над  $\text{Na}$  и перегоняли в токе аргона.

### Реакции полимеризации

Полимеризацию этилена и пропилена и сополимеризацию этилена с октен-1 проводили в стальном реакторе объемом 200 мл с мешалкой. Перед экспериментом реактор вакуумировали в течение 1 ч при температуре полимеризации и заполняли толуолом или смесью толуола с октен-1; объем жидкой фазы составлял 100 мл. Затем в реакционную среду последовательно вводили  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  и  $\text{MgV}_2$ , полученную смесь насыщали этиленом (пропиленом) и после этого

разбивали внутри реактора ампулу с кристаллическим комплексом. Давление в реакторе в ходе опыта поддерживали постоянным, компенсируя расход этилена (пропилена) подпиткой из калиброванной емкости.

Концентрацию мономера в толуоле рассчитывали по закону Генри  $C_{\text{Э(П)}}^{\text{мон}} = K_{\text{Г}}^{\text{Э(П)}} \times P_{\text{Э(П)}} = K_{\text{Г}}^{\text{Э(П)}} \times (P_{\text{общ}} - P_{\text{тол}})$ , где  $K_{\text{Г}}^{\text{Э(П)}}$  – константа Генри ( $K_{\text{Г}}^{\text{Э}} = 9 \times 10^{-4} e^{2990/RT}$ ,  $K_{\text{Г}}^{\text{П}} = 2.1 \times 10^{-3} e^{1340/RT}$  [15]),  $P_{\text{общ}}$  – общее давление в реакторе,  $P_{\text{Э(П)}}$  и  $P_{\text{тол}}$  – парциальное давление (атм) мономера и толуола соответственно.

Активность катализатора характеризовали выходом полимера за час, отнесенным к молю комплекса,  $Q/C_{\text{Ti}}$  (кг моль $_{\text{Ti}}^{-1}$ ).

Скорость реакции оценивали по эффективной константе скорости полимеризации  $k_{\text{эф}} = R_{\text{пол}} (C_{\text{Э}} \times C_{\text{Ti}})^{-1}$  [л(моль $_{\text{Ti}}$  мин) $^{-1}$ ], где  $R_{\text{пол}}$  – скорость полимеризации, моль/(л мин),  $C_{\text{Э}}$  и  $C_{\text{Ti}}$  – концентрации этилена и комплекса, моль/л.

Полученные полимеры и сополимеры этилена с октен-1 обрабатывали смесью этилового спирта и  $\text{HCl}$  (10%-ный раствор), затем многократно промывали водой и спиртом и сушили до постоянной массы. Образцы ПП были расфракционированы кипящим *n*-гептаном на две фракции: растворимую аморфную фракцию и нерастворимую частично кристаллическую фракцию.

### Анализ полимеров

ММ и ММР полимеров измеряли при 160°C на приборе “PL-220”, снабженном колонками PL-gel Olexis, рефрактометром и дифференциальным вискозиметром. Растворителем служил 1,2,4-трихлорбензол, скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Среднюю молекулярную массу продуктов рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с использованием ПС- и ПЭ-стандартов с узким ММР в диапазоне молекулярных масс 750–( $1.3 \times 10^7$ ). Параметры уравнения Марка–Хаувинка для ПЭ:  $K = 6.14 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.67$ ; для ПС:  $K = 2.80 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.64$ .

Процедура разложения кривых ГПХ на кривые индивидуальных компонентов Флори описана ранее [16, 17]. Компонент Флори – это полимер, производимый одним типом активных центров; для каждого компонента Флори отношение  $M_w/M_n = 2$ .

Средневязкостную молекулярную массу  $M_v$  (г/моль) высокомолекулярных образцов ПЭ рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка  $M_v = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.37}$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость в декалине при 135°C (дл/г);  $[\eta] = (2\eta_{уд} - 2\ln \eta_r)^{1/2}/0.056$  ( $\eta_{уд}$  – удельная вязкость,  $\eta_r$  – относительная вязкость;  $\eta_r = \eta_{сп} + 1$ ) [18].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимеров (~5%-ные растворы в *o*-дихлорбензоле) записывали при 110°C на спектрометре “Bruker Avance-400” (частота 10.613 МГц), время релаксации 15 с, число записей от 500 до 2000). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров этилена с октен-1 проводили согласно работе [19]. Содержание октена-1 в сополимерах рассчитывали из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , как описано в работе [20].

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре “Bruker Tensor 27 FTIR”. В качестве параметров стереорегулярности ПП использовали отношения оптических плотностей полос поглощения  $D_{998}/D_{973}$  и  $D_{841}/D_{973}$ . Эти параметры характеризуют наличие в цепи изотактических последовательностей длиной более 11–13 и 13–15 мономерных единиц [21, 22].

Плавление ПЭ, ПП и сополимеров этилен–октен-1 изучали методом ДСК на анализаторе Netzsch DSC-209 F1. Образцы (3–5 мг) сначала нагревали до 160°C в случае ПЭ и сополимеров этилен–октен-1 и до 190°C в случае ПП со скоростью 5°C/мин. Затем образцы охлаждали до 30°C со скоростью 2°C/мин и снова нагревали со скоростью 5°C/мин; использовали данные, полученные при повторном плавлении образцов. Разделение кривых плавления ДСК сополимеров на профили плавления компонентов с различными  $C_0^{\text{сопол}}$  проводили, как описано в работе [23].

Степень кристалличности полимеров определяли из теплоты плавления  $\Delta H_{пл}$  как  $(\Delta H_{пл}/\Delta H_{пл}^0) 100$ , где  $\Delta H_{пл}^0 = 293$  Дж/г для ПЭ и 209 Дж/г для ПП.

Механические свойства ПЭ и сополимеров этилен–октен-1 исследовали на приборе “Instron 3365” при температуре 20°C в соответствии со стандартом ГОСТ 11262-2017. Образцы типоразмера 5 были получены горячим прессованием при температуре 180°C с последующим охлаждением до 30°C со скоростью 9°C/мин при давлении 10 МПа. Для каждого образца были измерены следующие параметры: модуль упругости  $E$  (скорость

раздвижения зажимов испытательной машины 1 мм/мин), предел текучести  $\sigma$  и соответствующее ему удлинение текучести  $\epsilon_t$ , минимальное напряжение после образования шейки  $\sigma_m$  и удлинение  $\epsilon_m$ , предельная прочность при разрыве  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$  (скорость раздвижения зажимов испытательной машины 50 мм/мин). Погрешность измерения  $E$  и  $\sigma_p$  не превышала 10%, а ошибка в  $\epsilon_p$  – 20%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с октен-1.*

Комбинации Кр-I и Кр-II с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  в качестве активатора являются очень эффективными катализаторами полимеризации этилена и его сополимеризации с октен-1. Выход ПЭ в час при 50°C и  $P_3 = 5.6$  атм составил 5200 и 2830 кг моль $_{\text{Ti}}^{-1}$ , а выход сополимера этилен–октен-1 в зависимости от состава мономерной смеси ~1800–3300 и ~2500–3200 кг моль $_{\text{Ti}}^{-1}$  на Кр-I и Кр-II соответственно (табл. 1).

Введение октена-1 в реакцию полимеризации этилена, как правило, приводило к некоторому снижению активности обоих катализаторов. Однако при использовании Кр-II повышение содержания октена-1 в реакционной среде до ~75% вызывало увеличение его производительности на 15–20%. Этот сомономерный эффект характерен для многих катализаторов Циглера–Натта и постметаллоценовых катализаторов [9, 17].

Способность эффективно сополимеризовать этилен с алкенами является важной характеристикой любого катализатора на основе титана, применяемого для синтеза ПЭ низкой и средней плотности. Сополимеры этилен–октен-1 содержат до ~4 мол. % октена-1 при использовании Кр-I и 9 мол. % в случае Кр-II. Данные табл. 1 позволяют приблизительно оценить константу сополимеризации  $r_1$  в реакциях сополимеризации по формуле

$$r_1 = k_{3-3}/k_{3-0} \approx (C_3/C_0)^{\text{сопол}} / (C_3/C_0)^{\text{мон}}, \quad (1)$$

где  $C_3^{\text{сопол}} = 100 - C_0^{\text{сопол}}$ ,  $C_3^{\text{мон}}$  и  $C_0^{\text{мон}}$  – молярные концентрации этилена и октена-1 в смесях мономеров. Выражение (1) для  $r_1$  справедливо только в случае сополимеров с низкими значениями  $C_0^{\text{сопол}}$ . Значение  $r_1$  составляет 35–55 для Кр-I и ~20 для Кр-II, т.е., катализатор на основе Кр-II сополимеризует этилен с октен-1 в 2–3 раза эффективнее.

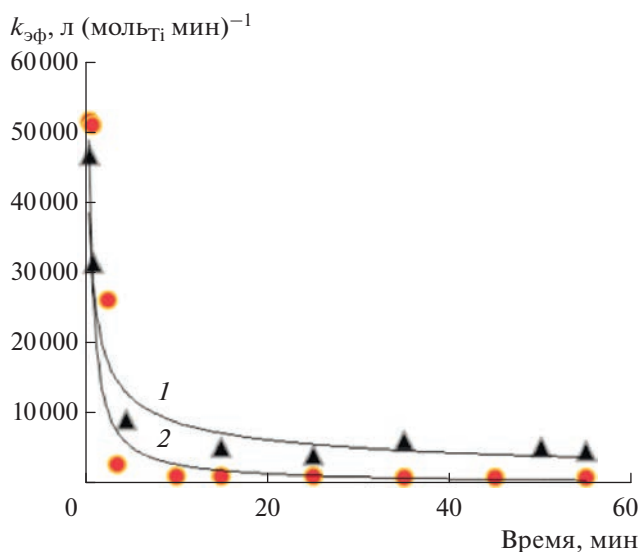
Обе системы при 50°C нестабильны; скорость полимеризации резко падает уже после 3–5 мин



**Таблица 1.** Параметры полимеризации этилена и сополимеризации этилена с октен-1 на Кр-I и Кр-II (растворитель толуол, температура 50°C,  $P_3 = 5.6$  атм,  $C_3^{\text{мон}} = 0.54$  моль/л, время реакции 1 ч)

$C_0^{\text{мон}}$ , моль/л	Содержание октена-1, мол. %	$[Ti] \times 10^6$ , моль	Мольное соотношение		Выход, кг моль $_{Ti}^{-1}$	$C_0^{\text{сопол}}$ , мол. %
			[Al] : [Ti],	[Al] : [Mg]		
Кр-I-Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/Mg(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>						
0*	0	7.2	326	2.9	1380	0
0	0	4.8	342	2.7	5200	0
0.32	36.2	5.4	348	2.9	1760	1.6
0.64	54.3	4.8	342	2.7	2810	2.0
1.50	74.6	4.8	342	2.7	3280	3.9
Кр-II-Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/Mg(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>						
0	0	3.7	348	2.9	2830	0
0.32	36.2	3.8	339	2.9	2470	3.4
1.60	74.6	4.1	343	2.8	3240	9.0

\* Температура 30°C.



**Рис. 1.** Кинетика расхода этилена при полимеризации этилена (1) и сополимеризации этилена с октен-1 ( $C_0^{\text{мон}} = 74.6$  мол. %) (2) на системе Кр-I - Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

реакции. В качестве примера на рис. 1 представлена кинетика расхода этилена в реакциях полимеризации этилена и сополимеризации этилена с октен-1 на Кр-I.

#### Молекулярная структура цепи, данные спектроскопии ИК и ЯМР <sup>13</sup>C

Согласно данным ИК-спектроскопии, гомополимеры этилена, полученные с использованием систем на основе Кр-I и Кр-II, являются линейными: в спектрах образцов отсутствуют полосы поглощения метильных групп в разветвлениях (1378 см<sup>-1</sup>).

На рис. 2 приведен спектр ЯМР <sup>13</sup>C сополимера этилен-октен-1 с  $C_0^{\text{сопол}} = 9.0$  мол. %, полученного на Кр-II, и даны отнесения сигналов различных последовательностей.

В случае исследуемых сополимеров наиболее подходящим спектральным диапазоном для анализа молекулярной структуры являются сигналы С(Н) в диапазоне 35.5–38.5 м.д.: сигнал С(Н) триады этилен-октен-1-этилен (изолированные звенья октена-1 в цепи) расположен при ~38.2 м.д., а сигнал С(Н) для триады этилен-октен-1-октен-1 (два связанных звена октена-1) – при ~35.9 м.д.

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C сополимеров с  $C_0^{\text{сопол}} < 5$  мол. % содержат единственный сигнал триад этилен-октен-1-этилен, т.е. большинство звеньев октена-1 в цепях изолированы. И только спектр сополимера с  $C_0^{\text{сопол}} \sim 9$  мол. % октена-1 содержит оба сигнала (рис. 2).

Способность активных центров к чередованию мономерных звеньев может быть оценена из произведения констант сополимеризации  $r_1 r_2$ , где  $r_1 = k_{э-э}/k_{э-о}$  и  $r_2 = k_{о-о}/k_{о-э}$  [20]. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C являются наиболее чувствительным инструментом для определения  $r_1 r_2$ . Значение  $r_1 r_2$  можно оценить из статистического уравнения для расчета содержания триад в сополимерах этилен-алкен-1 как функции состава сополимера  $C_0^{\text{сопол}}$  и  $r_1 r_2$  [24]

$$\begin{aligned} & [O-O-\Theta + \Theta-O-O]/[\Theta-O-\Theta] = \\ & = 4r_1 r_2 / \left\{ (f-1) + [(f-1)^2 + 4r_1 r_2 f]^{0.5} \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где  $f = (C_3/C_0)^{\text{сопол}} = (1 - C_0^{\text{сопол}})/C_0^{\text{сопол}}$ .

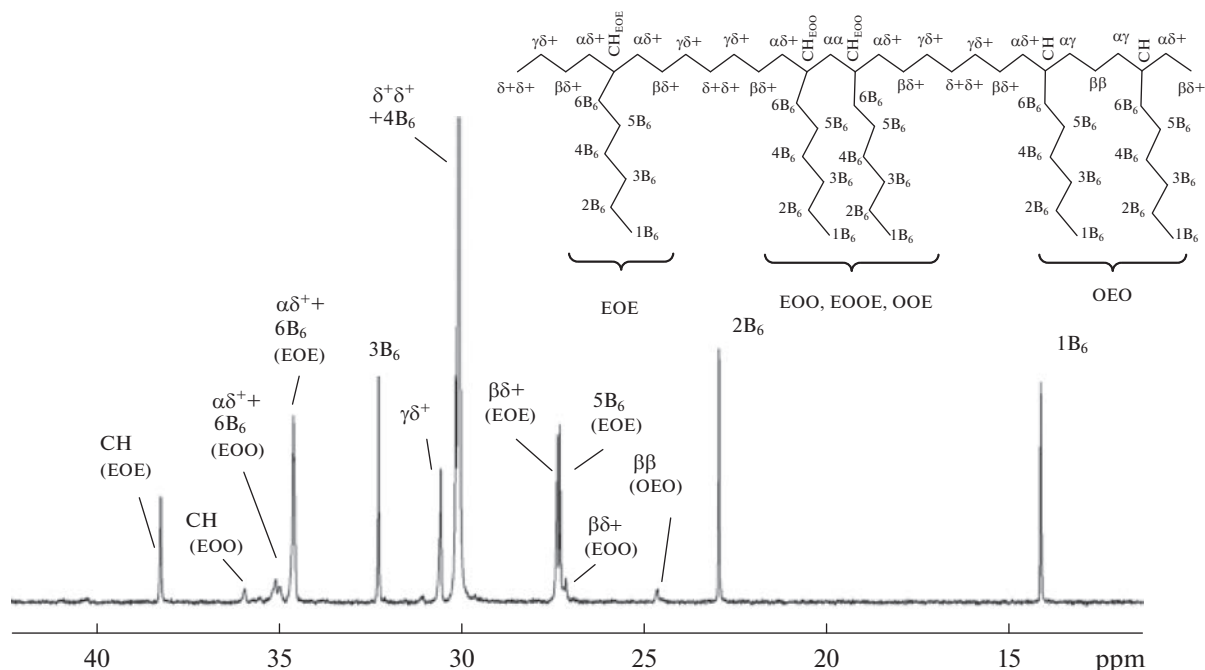


Рис. 2. Фрагмент спектра ЯМР <sup>13</sup>С сополимера этилен–октен-1 с C<sub>0</sub><sup>сопол</sup> = 9.0 мол. % и отнесение сигналов.

В случае сополимера этилен–октен-1, содержащего 9.0 мол. % октена-1 ( $f = 10.1$ ), отношение площадей  $[O-O-E + E-O-O]/[E-O-E]$  составляет  $\sim 0.22$  (рис. 2). Оценка по уравнению (2) дает среднее значение  $r_1 r_2 \sim 1.1$ . Это означает, что относительная вероятность нахождения данного мономерного звена в цепи зависит только от его содержания в сополимере и не зависит от природы предыдущего мономерного звена (статистические сополимеры); мономерные звенья в цепях сополимера в данном случае распределены практически случайным образом. Для идеально статистических сополимеров  $r_1 r_2 = 1.0$ .

*Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение ПЭ и сополимеров этилен–октен-1*

Образцы ПЭ имеют очень высокую молекулярную массу ( $M_n = 65 \times 10^4 - 70 \times 10^4$ ), что затрудняет их исследование методом ГПХ. Молекулярная масса сополимеров этилен–октен-1 существенно ниже,  $\sim 20 \times 10^4 - \sim 30 \times 10^4$  (табл. 2).

Широкое ММР сополимеров этилен–октен-1 отражает присутствие в катализаторах разных типов активных центров, отличающихся по кинетическим параметрам в реакциях полимеризации. Разложение кривых ГПХ сополимеров этилен–октен-1 на компоненты Флори показывает, что эти полимерные продукты представляют собой смесь шести компонентов со значениями  $M_w$  от  $\sim 6000 - 7000$  до  $\sim 2 \times 10^6$  (табл. 3, 4).

На рис. 3а приведены кривые ГПХ для сополимеров этилен–октен-1 с C<sub>0</sub><sup>сопол</sup> = 3.4 и 9.0 мол. %,

полученных с использованием Кр-II. На первый взгляд введение больших количеств октена-1 в реакцию сополимеризации приводит к значительному сдвигу максимума кривой ММР в область низких ММ: максимумы пиков на кривых ГПХ уменьшаются с  $\sim 110 \times 10^3$  до  $\sim 55 \times 10^3$ , а  $M_w^{ср}$  с  $\sim 320 \times 10^3$  до  $245 \times 10^3$ .

Однако более детальный анализ ММР дает другое объяснение этому явлению. Разложение кривых ГПХ сополимеров на компоненты Флори показывает, что данные компоненты имеют

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1

C <sub>0</sub> <sup>сопол</sup> , мол. %	M <sub>w</sub> × 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Кр-I–Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/Mg(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>		
0	690*	
1.6	284.3	10.6
2.0	214.1	15.2
3.9	284.4	18.0
Кр-II–Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/Mg(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>		
0	650	
3.4	318.5	7.2
9.0	245.1	10.6

\* Средневязкостная ММ.

**Таблица 3.** ММР сополимеров этилен–октен-1, полученных с Кр-II

Компонент Флори, №	$M_w \times 10^3$		Содержание, %	
	$C_{O}^{\text{сопол}} = 3.4 \text{ мол. \%}$		$C_{O}^{\text{сопол}} = 9.0 \text{ мол. \%}$	
I	—	—	5.7	2.6
II	24	12.6	19	17.2
III	70.6	29.1	54	33.5
IV	210	33.9	160	26.2
V	640	20.0	520	15.9
VI	2200	4.3	2100	4.7
Средние значения	$M_w^{\text{cp}} = 318.5 \times 10^3$ $M_w/M_n = 7.2$		$M_w^{\text{cp}} = 245.1 \times 10^3$ $M_w/M_n = 10.6$	

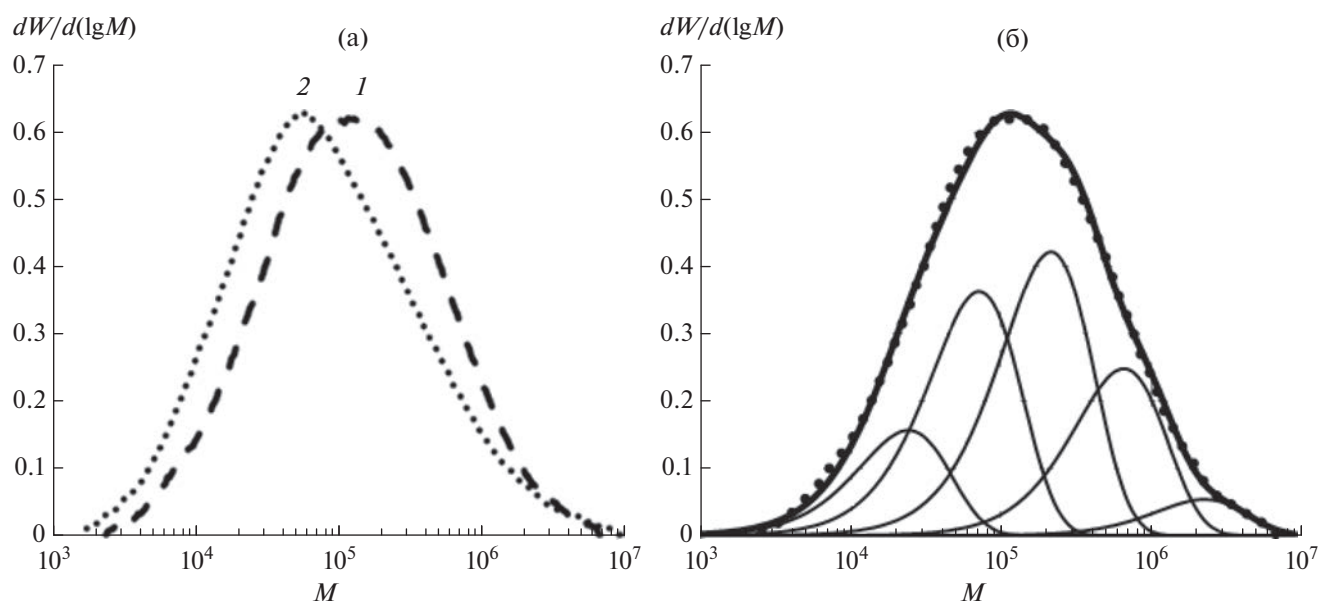
**Таблица 4.** ММР распределение сополимеров этилен–октен-1, полученных с Кр-I

Компонент Флори, №	$M_w \times 10^3$	Содержание, %
I	5.5–6	5–9
II	18	13–17
III	51.5–53	25–30
IV	145–165	24–28
V	460–520	17–18
VI	~1800	5–7

примерно одинаковые значения  $M_w$ , но они представлены в разных пропорциях (рис. 3б, табл. 3). Сополимер с  $C_{O}^{\text{сопол}} = 3.4 \text{ мол. \%}$  содержит несколько большую долю компонентов IV и V с высокой  $M_w$ , тогда как сополимер с  $C_{O}^{\text{сопол}} = 9.0 \text{ мол. \%}$  содержит больше низкомолекулярных компонентов II и III. Значения  $M_w$  всех основных компонентов Флори постепенно уменьшаются с увеличением  $C_{O}^{\text{сопол}}$ .

Кривые ГПХ для трех полученных на Кр-I сополимеров этилен–октен-1 с подобным содержанием октена-1 также очень похожи (рис. 4).

Принимая во внимание ограниченную точность метода ГПХ, можно сказать, что все три



**Рис. 3.** а – Кривые ГПХ сополимеров этилен–октен-1, синтезированных с Кр-II,  $C_{O}^{\text{сопол}} = 3.4$  (1) и 9.0 мол. % (2); б – разложение кривой ГПХ сополимера с  $C_{O}^{\text{сопол}} = 3.4 \text{ мол. \%}$  на компоненты Флори: точки – экспериментальные данные, тонкие линии – компоненты Флори, полужирная линия – расчетная кривая ГПХ.

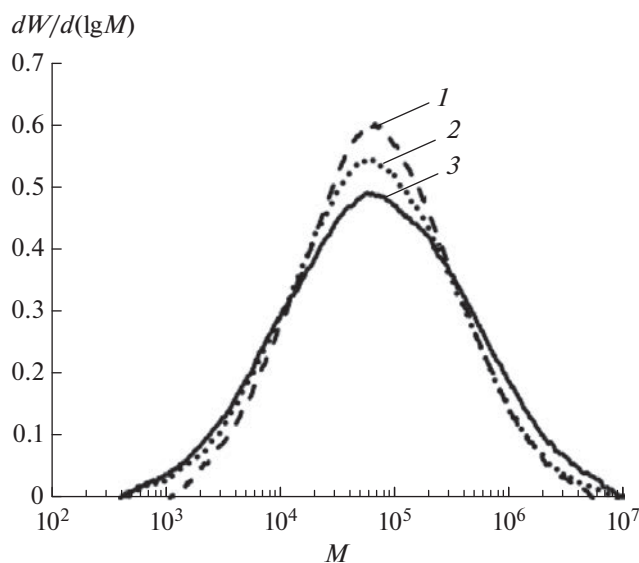
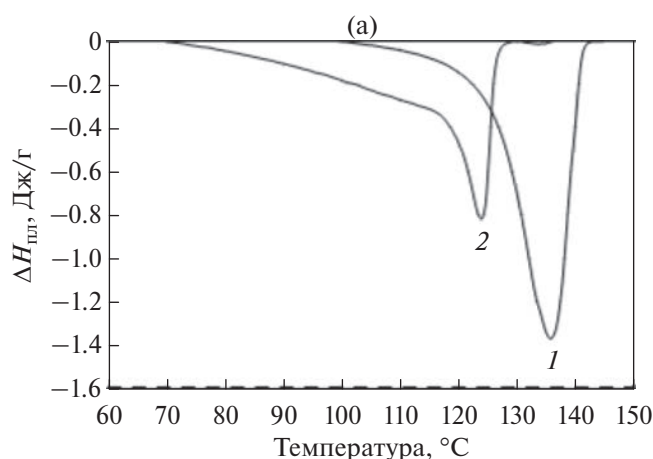


сополимера имеют близкие  $M_w$ . В табл. 4 приведены результаты разложения кривых ГПХ трех сополимеров на компоненты Флори. Все шесть компонентов в этих сополимерах имеют несколько более низкие значения  $M_w$  и более широкое ММР по сравнению с сополимерами, полученными на Кр-II; отношение  $M_w/M_n$  для них находится в диапазоне 11–18.

*Композиционная неоднородность сополимеров этилен–октен-1, данные ДСК*

ДСК является удобным методом изучения композиционной неоднородности сополимеров этилен–алкен-1, полученных с использованием катализаторов на основе переходных металлов. Сополимеры этилена с алкенами-1, синтезированные на одноцентровых металлоценовых катализаторах, имеют однородное композиционное распределение, т.е. все их макромолекулы имеют приблизительно одинаковый состав независимо от ММ. Пики плавления данных сополимеров достаточно узкие. При этом температура плавления  $T_{пл}$  и степень кристалличности сополимера быстро снижаются по мере увеличения в нем содержания алкена-1 [23]. Напротив, сополимеры этилен–алкен-1, полученные на катализаторах Циглера–Натта и многих постметаллоценовых катализаторах, по сути представляют собой сложные смеси фракций сополимеров совершенно разного состава. При плавлении и последующей медленной кристаллизации такие смеси разделяются на компоненты с разной степенью кристалличности и разной  $T_{пл}$  [23].

Сополимеры этилен–октен-1, полученные с использованием комплексов Кр-I и Кр-II, относятся ко второму типу сополимеров. На рис. 5а приведены кривые, характеризующие процесс



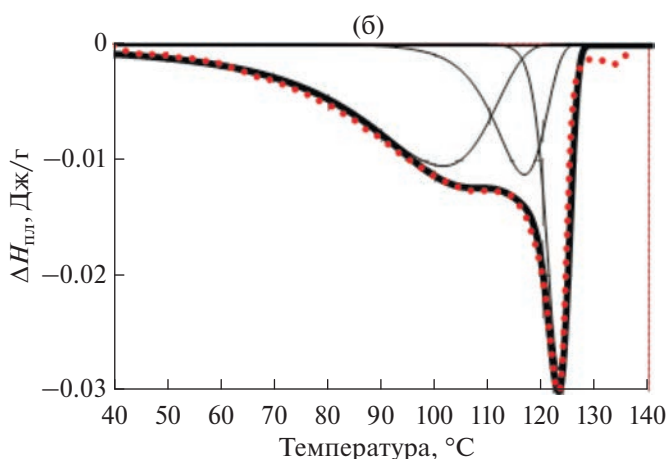
**Рис. 4.** Кривые ГПХ сополимеров этилен–октен-1, синтезированных с Кр-I.  $C_o^{сопол} = 1.6$  (1), 2.0 (2) и 3.9 мол. % (3).

плавления ПЭ и сополимера этилен–октен-1 с  $C_o^{сопол} = 3.9$  мол. %, синтезированного на Кр-I.

Теплофизические характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1, полученных с обоими прекатализаторами, приведены в табл. 5.

Плавление полимеров имеет некоторые особенности.

1. Максимум пика плавления для сополимера наблюдается при значительно более низкой температуре (127–123°C), чем для ПЭ (~136°C). Его положение медленно смещается в сторону более низких температур по мере увеличения содержания октена-1 в сополимере.



**Рис. 5.** а – Кривые плавления ПЭ (1) и сополимера этилен–октен-1 с  $C_o^{сопол} = 3.9$  мол. % (2), полученных с Кр-I; б – разложение на компоненты кривой плавления сополимера этилен–октен-1 с  $C_o^{сопол} = 9.0$  мол. %, полученного с Кр-II, точки – экспериментальные данные, линии – результат расчетов.

**Таблица 5.** Теплофизические характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1, полученных на системах с Кр-I и Кр-II

$C_{\text{о сопол}}$ , мол. %	$T_{\text{пл макс}}$ , °C	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	Степень кристалличности, %	Температура кристаллизации (макс.), °C
Кр-I–Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/Mg(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>				
0	135.9	199.4	68	120.0
1.6	126.6	123.8	42	114.0
2.0	124.2	113.7	39	112.2
3.9	123.7	75.3	26	110.9
Кр-II Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/Mg(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>				
0	136.6	157.6	55	120.0
3.4	125.7	90.2	31	112.6
9.0	123.0	47.0	16	109.6

2. Кристаллизация сополимеров из расплава также происходит при более низкой температуре (110–114°C), чем кристаллизация ПЭ (~120°C).

3. Площадь под кривой плавления (пропорциональная энтальпии плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$ ) для сополимера значительно меньше, чем для ПЭ.

4. Диапазон температур плавления сополимера существенно шире (рис. 5а).

Указанные черты типичны для плавления статистических сополимеров этилен–алкен-1 с неоднородным распределением состава, таких как сополимеры, полученные на катализаторах Циглера–Натта и многих постметаллоценовых катализаторах.

На рис. 5б представлены результаты разложения на индивидуальные компоненты кривой плавления сополимера этилен–октен-1 с  $C_{\text{о сопол}} = 9.0$  мол. %, полученного с Кр-II. Процедура разложения подробно описана ранее [23]. Этот продукт, как и все другие сополимеры,

синтезированные с использованием комплексов Кр-I и Кр-II, содержит три кристаллических компонента, соотношение между которыми варьируется в зависимости от состава сополимера. В качестве примера в табл. 6 приведены приблизительные оценки состава, степени кристалличности и температуры плавления компонентов для двух сополимеров.

В обоих примерах рассчитанная средняя степень кристалличности в сополимерах 41 и 36% соответственно значительно выше измеренных средних значений 26 и 16% (табл. 5). Данное расхождение означает, что оба материала в дополнение к трем частично кристаллическим компонентам содержат большую полностью аморфную фракцию, которая не регистрируется методом ДСК. С другой стороны, аналогичная оценка для содержащего существенно меньшее количество октена-1 (1.9 мол. %) сополимера, полученного на Кр-I, дает близкие степени кристалличности – 48 и 42%, т.е. этот сополимер содержит незначительное количество аморфного материала.

**Таблица 6.** Состав и характеристики трех кристаллических компонентов в сополимерах этилен–октен-1, полученных с Кр-I и Кр-II

Прекатали- затор	$C_{\text{о сопол}}$ , мол. %	Компо- нент	$T_{\text{пл}}$ , °C	Степень кристаллично- сти, %	Содержа- ние, %	Средняя степень кристаллично- сти, %	Аморф- ная фаза, %
Кр-I	3.9	I	~124	52	26	41	36
	3.9	II	~117	46	23		
	3.9	III	~104	32	51		
Кр-II	9.0	I	~123	52	15	36	57
	9.0	II	~116	46	16		
	9.0	III	~102	30	69		

*Механические свойства ПЭ и сополимеров этилен–октен-1*

На рис. 6 в координатах  $\sigma$ – $\epsilon$  представлены деформационные кривые ПЭ и двух сополимеров этилен–октен-1, полученных с Кр-I, а в табл. 7 – их механические характеристики.

Деформационная кривая ПЭ типична для аналогичных материалов с большой степенью кристалличности и высокой ММ. Полимер имеет высокий модуль упругости, выраженный предел текучести при  $\epsilon \sim 9\%$ , высокий предел прочности и короткую область шейки,  $<200\%$ . У него отсутствует выраженная стадия деформационного упрочнения (упругое растяжение полностью ориентированного материала), что типично для большинства ПЭ данного типа.

Механическое поведение сополимеров этилен–октен-1 зависит от их состава. Сополимер с  $C_{O}^{сопол} = 2.0$  мол. % представляет собой частично кристаллический материал (степень кристалличности  $\sim 40\%$ ) и ведет себя как типичный линейный ПЭ низкой плотности. Его деформационная кривая имеет выраженный предел текучести при  $\epsilon_T \sim 13\%$  и протяженную область шейки,  $\sigma_T - \sigma_M = 1-2$  МПа по сравнению с  $\sim 5$  МПа для ПЭ. Значения  $\sigma_T - \sigma_M$  для этого сополимера в  $\sim 2$  раза ниже, чем для ПЭ.

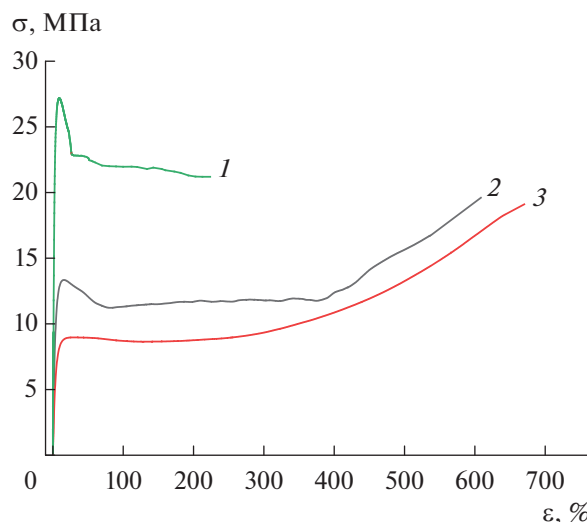
Сополимер этилен–октен-1 с  $C_{O}^{сопол} = 3.9$  мол. % имеет существенно более низкую степень кристалличности ( $\sim 25\%$ ) очень низкий модуль упругости  $E$  ( $\sim 150$  МПа) по сравнению с модулем упругости ПЭ ( $>1200$  МПа) и в  $\sim 3$  раза меньший предел текучести  $\sigma_T$ . В целом поведение данного сополимера типично для этиленовых эластомеров (сополимеры этилена с алкенами-1).

**Таблица 7.** Механические характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1, полученных на системе Кр-I–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>

$C_{O}^{сопол}$ , мол. %	Степень кристалличности, %	$E$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_M$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа
0	68	1230	27	22	21	225
2.0	39	340	13	12	18	610
3.9	26	150	$\sim 9$	8	18	670

**Таблица 8.** Параметры полимеризации пропилена на комплексах Кр-I и Кр-II (растворитель толуол,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $P = 4$  атм,  $C_{пр} = 1.4$  моль/л, время 1 ч)

Комплекс	[Ti] $\times 10^6$ , моль	Мольное соотношение		Выход, кг моль <sup>-1</sup> <sub>Ti</sub>
		[Al] : [Ti]	[Al] : [Mg]	
Кр-I	6.7	350	2.8	119
Кр-II	6.8	345	2.8	–



**Рис. 6.** Деформационные кривые ПЭ (1) и сополимеров этилен–октен-1 с  $C_{O}^{сопол} = 2.0$  (2) и 3.9 мол. % (3), полученных с Кр-I.

*Полимеризация пропилена*

Система Кр-II–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> не активна в полимеризации пропилена. В то же время система Кр-I–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> привела, хотя и с небольшой эффективностью, к образованию практически аморфного продукта (табл. 8), в котором фракция, растворимая в кипящем гептане, составляет  $\sim 90\%$ .

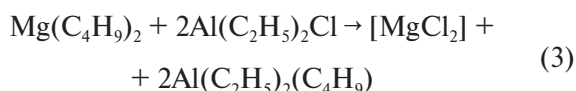
Все ИК- и ДСК-характеристики нерастворимой фракции типичны для полимера с низкой степенью изотактичности: степень кристалличности 34%,  $T_{пл} = 154^\circ\text{C}$ ,  $D_{998}/D_{973} = 0.83$ ,  $D_{841}/D_{973} = 0.85$  [21, 23].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя после открытия первых катализаторов полимеризации алкенов на основе  $\text{TiCl}_4$  прошло 70 лет, природа продуктов, образующихся в реакциях  $\text{TiCl}_4$  и различных алюминийорганических соединений, остается в значительной степени неизвестной [25–28].

В этой работе описаны две каталитические системы полимеризации алкенов, содержащие в качестве прекатализаторов ионные комплексы: анион  $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$  и катион  $2\text{CH}_3\text{CN} \cdot M @ \text{дибензо-18-краун-6}]^+$ , где  $M = \text{Li}$  или  $\text{K}$ . Активатором служила смесь  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  при соотношении  $[\text{Al}] : [\text{Mg}] \sim 3$ .

Мы полагаем, что эффективность рассмотренных катализаторов обусловлена образованием высокодисперсного кристаллического  $\text{MgCl}_2$ , поверхность которого обладает льюисовской кислотностью [5, 29].



Комбинацию  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  использовали при соотношении  $[\text{Al}] : [\text{Mg}] \sim 3$ . Таким образом, прекатализаторы содержащие анион  $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$ , которые добавляли к комбинации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  на последней стадии приготовления катализатора, могли взаимодействовать как с непрореагировавшим избытком  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , так и с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)$ . Можно предположить, что после потери координированной молекулы акрилонитрила анион  $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$  адсорбируется на поверхности  $\text{MgCl}_2$  в виде анионных центров  $(\text{TiCl}_5^-)_{\text{адс}}/[\text{MgCl}_2]$ , ассоциированных с катионами  $[\text{ди-бензо-18-краун-6}@M]^+$ . Такие центры могут вступать в реакции алкилирования с алюминийорганическими соединениями и образовывать активные центры полимеризации.

Эти каталитические системы формально можно сравнить с системой  $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  [7, 8] по следующим показателям.

– Системы на основе Кр-I и Кр-II являются очень активными катализаторами полимеризации этилена. Выход ПЭ за час при  $50^\circ\text{C}$ , приведенный к концентрации мономера, достигает  $\sim 10$  тонн  $\text{моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{C}_9^{-1}$  для Кр-I и  $> 5$  тонн  $\text{моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{C}_9^{-1}$  для Кр-II. Производительность системы на основе  $\text{TiCl}_4$  при тех же условиях составляет  $\sim 4$  тонн  $\text{моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{C}_9^{-1}$ .

– Сополимеризационная способность катализатора на основе Кр-II ( $r_1 \sim 20$  для пары этилен–октен-1) в целом аналогична способности

катализатора на основе  $\text{TiCl}_4$  ( $r_1 \sim 16$  для пары этилен–гексен-1), тогда как сополимеризационная способность катализатора на основе Кр-I ниже ( $r_1 \sim 40\text{--}60$ ) [7].

– Судя по ММР сополимеров, катализаторы обоих типов имеют разное распределение активных центров. Хотя значения  $M_w^{\text{ср}}$  для сополимеров этилена и алкенов-1, полученных с использованием обоих типов катализаторов в сходных условиях, отличаются несущественно ( $22 \times 10^4$  против  $32 \times 10^4$  для сополимеров с  $C_{\text{алкен}}^{\text{сопол}} \sim 3$  мол. % и  $16 \times 10^4$  против  $24 \times 10^4$  для сополимеров с  $C_{\text{алкен}}^{\text{сопол}} = 6\text{--}9$  мол. %), характер их ММР различен. Катализатор на основе  $\text{TiCl}_4$  имеет один или два доминирующих типа активных центров, образующих большую часть продукта [7], тогда как распределение активных центров в катализаторах, использующих Кр-I и Кр-II, более равномерное (табл. 2 и 3; рис. 2 и 3).

– Системы с Кр-I и Кр-II являются довольно плохими катализаторами полимеризации пропилена (табл. 8), тогда как катализатор на основе  $\text{TiCl}_4$  эффективно полимеризует пропилен [8]. Возможно, в этом проявляется главное отличие в каталитических свойствах систем, образованных молекулярными и анионными прекатализаторами.

Авторы выражают благодарность М.А. Мацько и А.А. Антонову (Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук, Новосибирск) за анализ полимеров методами ГПХ и ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований Российской Федерации и поддержана Российским научным фондом (проект № 23-13-00089).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziegler K. // Belg. Pat. 533.362. 1955.
2. Ziegler K. // Belg. Pats. 540.659, 543.259. 1956.
3. Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Magomedov K.F., Tuskaev V.A., Denisov G.L., Khakina E.A., Zakharchenko E.N., Golubev E.K., Evseeva M.D., Dzevakov P.B., Bulychev B.M. // Eur. Polym. J. 2022. V. 164. P. 111611.
4. Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Tuskaev V.A., Khrustalev V.N., Churakov A.V., Golubev E.K., Sizov A.I., Zvukova T.M., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Evseeva M.D., Bulychev B.M. // Eur. Polym. J. 2022. V. 170. P. 111166.
5. Kissin Y.V., Mink R.I., Brandolini A.J., Nowlin T.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. № 13. P. 3271.

6. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Gagieva S.Ch., Lalayan S.S.* // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. № 5. P. 789.
7. *Kissin Y.V., Rishina L.A., Lalayan S.S., Krasheninnikov V.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 16. P. 47340.
8. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Krasheninnikov V.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 16. P. 47692.
9. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Krasheninnikov V.G., Perepelytsyna E.O., Medintseva T.I.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 2. P. 152.
10. *Kissin Y.V., Nowlin T.E., Mink R.I., Brandolini A.J.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 12. P. 4599.
11. *Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Kissin Y.V.* // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. № 1. P. 145.
12. *Rishina L.A., Lalayan S.S., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Perepelytsyna E.O., Shashkin D.P., Kissin Y.V.* // *J. Res. Updates Polym. Sci.* 2014. V. 3. P. 216.
13. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Gagieva S.Ch., Kumraev D.A., Tuskaev V.A., Bulychev B.M.* // *J. Molec. Catal. A.* 2016. V. 423. P. 495.
14. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Nedorezova P.M., Krasheninnikov V.G.* // *Polym. Int.* 2022. V. 71. P. 338.
15. *Meshkova I.N., Ladygina T.A., Ushakova T.M., Novokshonova L.A.* // *Polymer Science A.* 2002. V. 44. № 8. P. 824.
16. *Kurtz M. S.* Ultra-high Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. *The Uhmwpe Handbook.* San Diego: Elsevier, 2004.
17. *Kissin Y.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 2. P. 227.
18. *Kissin Y.V.* *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts.* Amsterdam: Elsevier, 2008. Ch. 2.
19. *Hsieh E.T., Randall J.C.* // *Macromolecules.* 1982. V. 15. № 6. P. 1402.
20. *Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1988. V. 26. № 3. P. 755.
21. *Kissin Y.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N. M.* // *Eur. Polym. J.* 1972. V. 8. № 4. P. 529.
22. *Kissin Y.V., Rishina L.A.* // *Eur. Polym. J.* 1976. V. 12. № 10. P. 757.
23. *Kissin Y.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2011. V. 49. № 3. P. 195.
24. *Kissin Y.V.* *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts.* Amsterdam: Elsevier, 2008. Ch. 3.
25. *Ziegler K., Martin H., Stedefeder I.* // *Tetrahedron Lett.* 1959. V. 20. № 1. P. 12.
26. *Ришина Л.А., Журавлева Е.Н., Киссин Ю.В., Пурогов О.Н., Чирков Н.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 7. С. 1459.
27. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* Полимеризация на металлоорганических комплексных катализаторах. М.: Химия, 1976, Гл. 1, 5.
28. *Kissin Y.V.* *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts.* Amsterdam: Elsevier, 2008. Ch. 6.
29. *Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Kissin Y.V.* // *Polymer Science B.* 2011. V. 53. № 1–2. P. 284.



## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) И (III) С ХЕЛАТНЫМИ Р–О–Р-ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. Н. А. Князева<sup>а</sup>, И. Д. Гришин<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

\*e-mail: grishin\_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 13.03.2024 г.

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата по механизму с переносом атома под действием систем на основе карборановых комплексов рутения(II) и (III), содержащих хелатные Р–О–Р-лиганды различного строения. Показано, что системы на основе данных металлокомплексов, четыреххлористого углерода и изопропиламина как восстанавливающего агента способны инициировать проведение радикальной полимеризации метилметакрилата. Наиболее эффективными среди исследованных являются системы на основе рутенакарборанов, содержащих в структуре 9,9-диметил-4,5-бис-(дифенилфосфино)ксантен в качестве лиганда. Указанные соединения способны проводить процесс в контролируемом режиме, о чем свидетельствует линейное увеличение молекулярной массы полимера и снижение значений дисперсности с ростом конверсии. Протекание процесса в контролируемом режиме в соответствии с механизмом полимеризации с переносом атома подтверждается наличием на концах полимерных цепей атомов хлора, обнаруженных методом времяпролетной масс-спектрометрии с применением матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. Показано, что возможность координации атома рутения атомом кислорода лиганда снижает скорость процесса полимеризации и степень контроля над ним.

DOI: 10.31857/S2308113924010025, EDN: NOWOYQ

### ВВЕДЕНИЕ

Одно из важных направлений развития современной синтетической химии высокомолекулярных соединений – разработка методов и технологий проведения контролируемой радикальной полимеризации, позволяющих получать полимеры с заданным молекулярно-массовым распределением и топологией, а также открывающих широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна [1, 2]. Одним из наиболее эффективных и широко используемых способов реализации полимеризации в контролируемом режиме является процесс по механизму с переносом атома – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), основанный на использовании комплексных соединений переходных металлов в качестве катализаторов. Впервые эта методология была описана в работах К. Matyjaszewski [3], М. Sawamoto [4] и V. Percec [5] в конце XX в., однако и в настоящее время изучению систем для проведения ATRP-процесса посвящена большая

часть публикаций в области контролируемого синтеза макромолекул.

Радикальная полимеризация по механизму с переносом атома может быть реализована как в традиционном, термически-инициированном процессе [6], так и в условиях фотооблучения при использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов [7, 8]. Часто для этих целей используют комплексы меди [6, 9–11], рутения [12–14], железа [15–17], иридия [7, 18] с различными лигандами. Для эффективного регулирования роста цепи, приводящего к образованию гомо- и сополимеров с низкими значениями дисперсности, к металлокомплексному катализатору предъявляется ряд требований. Прежде всего, переходный металл должен иметь по крайней мере две смежные степени окисления, а его координационная сфера должна иметь способность увеличиваться для селективного размещения галогена. Среди соединений, отвечающих указанным требованиям, следует выделить карборановые комплексы рутения.

Благодаря своей стабильности в условиях процесса рутенакарбораны показали высокую эффективность при их применении в качестве катализаторов полимеризации по механизму с переносом атома даже при использовании в концентрации 0.01 мол. % [19].

Важная задача при разработке методов проведения ATRP – снижение концентрации катализатора. Ее решение позволяет существенно сократить финансовые затраты на синтез ме-

таллокомплекса и последующую очистку полимерных образцов от него. Кроме этого, введение минимальных количеств катализатора позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду [20].

Одним из наиболее эффективных способов реализации ATRP служит полимеризация в присутствии агентов, восстанавливающих катализатор, – Activators ReGenerated by Electron Transfer (ARGET) ATRP [21].

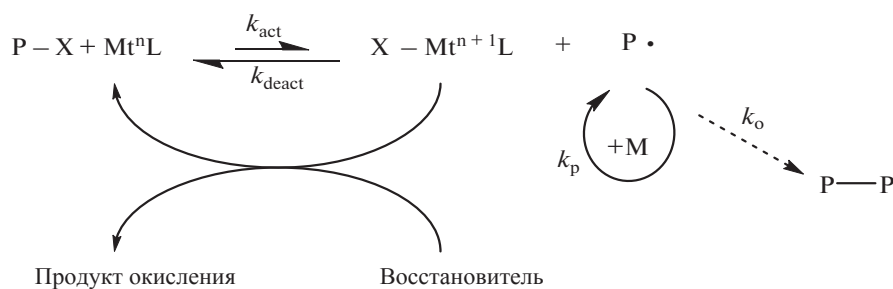


Схема 1.

Радикальная природа полимеризации неизбежно ведет к протеканию побочного процесса квадратичного обрыва цепей. Его следствием является накопление в системе комплекса металла в высшей степени окисления, что в свою очередь ведет к снижению скорости реиницирования и увеличению скорости обратимого обрыва. На практике это приводит к замедлению процесса вплоть до его полного затухания [22]. Добавление восстанавливающего агента позволяет компенсировать выход катализатора из реакции и за

счет этого проводить процесс при его низких концентрациях, что позволяет рассматривать данный метод в соответствии с концепцией “зеленой” химии.

Рассматриваемая методология была применена для оценки каталитической активности недавно синтезированных комплексов рутения. В качестве восстанавливающего агента использовали изопропиламин, а галогенсодержащим инициатором служил четыреххлористый углерод.

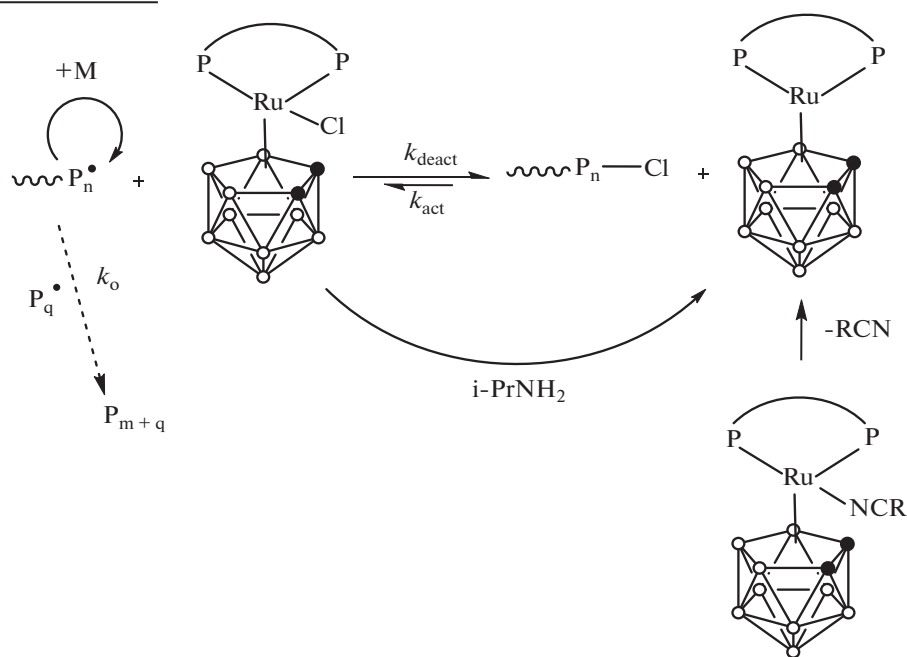


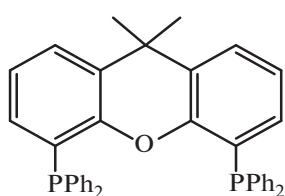
Схема 2.

Стоит отметить, что указанные выше восстановитель и инициатор были ранее успешно апробированы в процессах полимеризации метакриловых мономеров в присутствии схожих по строению карборановых комплексов рутения [23].

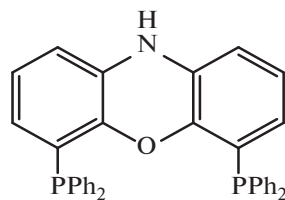
Проведенные ранее исследования полимеризации метакриловых мономеров в присутствии рутенакарборанов с бидентатными *бис*-(дифенилфосфино)алкановыми лигандами показали, что наиболее эффективными катализаторами, позволяющими достичь высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характери-

стиками образцов, являются комплексы, содержащие 4 и 5 метиленовых звеньев в алкильном фрагменте и характеризующиеся большими (более 90 градусов) валентными углами P–Ru–P (“углами укуса” лиганда) [24].

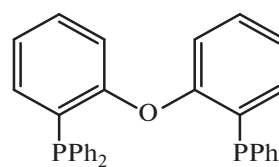
Близкими аналогами подобных соединений являются так называемые P–O–P-лиганды, широко используемые в координационной химии и металлокомплексном катализе, например, 9,9-диметил-4,5-*бис*-(дифенилфосфино)ксантен (**XantPhos**) [25], 4,6-*бис*-(дифенилфосфино) феноксазин (**NiXantPhos**), *бис*-(2-(дифенилфосфино)фениловый) эфир (**dpePhos**):



XantPhos



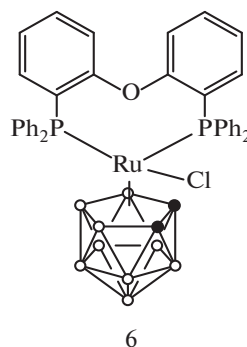
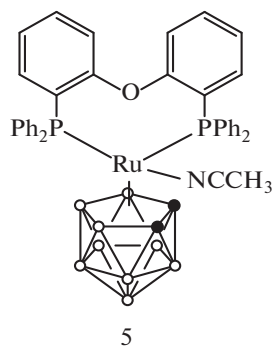
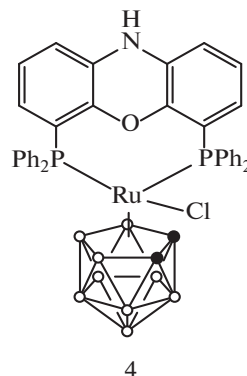
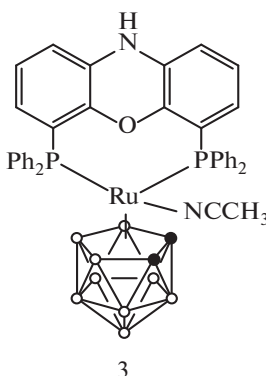
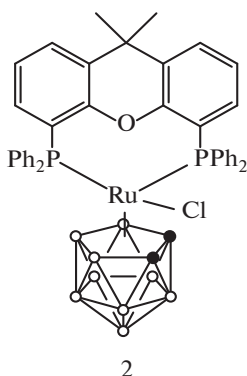
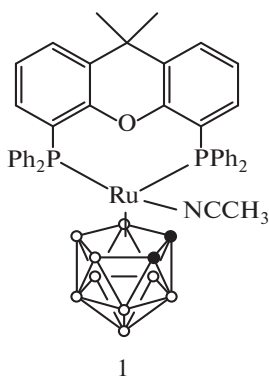
NiXantPhos



dpePhos

Несмотря на активное использование производных переходных металлов с P–O–P-лигандами в катализе различных процессов органического синтеза [26], возможность их применения в радикальной полимеризации ранее не исследовалась.

В данной работе исследована возможность применения каталитических систем на основе рутенакарборанов с лигандами XantPhos (1, 2), NiXantPhos (3, 4), dpePhos (5, 6) в контролируемой радикальной полимеризации MMA по механизму с переносом атома.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлористый метилен, *n*-гексан, петролейный эфир, а также четыреххлористый углерод перегоняли над гидридом кальция. Тoluол перегоняли над натрием. Физико-химические характеристики используемых растворителей соответствовали литературным данным.

ММА предварительно отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, затем дистиллированной водой. Далее последовательно сушили над прокаленным хлористым кальцием и гидридом кальция, после чего перегоняли при пониженном давлении, отбирая фракцию при температуре 38°C и давлении 15 мм. рт. ст.

Карборановые комплексы рутения получали по известным методикам [23, 27].

Образцы готовили по следующей методике: в круглодонную колбу помещали 5 мл (47 ммоль) ММА, инициатора – 1.18 мл 0.1 М раствора четыреххлористого углерода в толуоле, 15.4 мкл ( $1.88 \times 10^{-5}$  моль) изопропиламина и  $4.7 \times 10^{-6}$  моль комплекса рутения. Приготовленную смесь разливали по пяти стеклянным ампулам и освобождали ее от кислорода, трижды дегазируя в жидком азоте до остаточного давления ниже 1.3 Па. Ампулы запаивали и помещали в термостат, нагретый до 80°C, на заданное время. Для прекращения полимеризации ампулу с реакционной смесью замораживали в жидком азоте. Затем содержимое ампулы растворяли в хлористом метиле и высаживали в избыток петролейного эфира, после чего переосаждали, снова растворяя в хлористом метиле и высаживая в петролейный эфир, фильтровали и сушили в вакууме до постоянной массы.

Массу образца определяли гравиметрическим методом. Степень превращения мономера  $q$  рассчитывали по формуле

$$q = m(\text{полимер})/m(\text{мономер}) \times 100\%.$$

Для расчета теоретической среднечисленной молекулярной массы применяли формулу:

$$M_{\text{теор}} = MM(\text{инициатор}) + \\ + [\text{мономер}]/[\text{инициатор}] \times \text{конверсия} \times \\ \times MM(\text{мономер}).$$

Анализ полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрии с применением матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ МС) проводили в линейном режиме на приборе “Bruker Microflex LT”, снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм). Калибровку спектрометра осуществляли по пикам

(ПММА + Na)<sup>+</sup> узкодисперсных стандартов ПММА (“Waters”,  $M_n = 2.58 \times 10^3$  и  $8.2 \times 10^3$ ). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Bruker Flex Control” и “FlexAnalysis”. В качестве матрицы использовали *транс*-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (ДСТВ). При анализе полимеров в качестве ионизирующего агента применяли трифторацетат натрия. Растворы наносили на подложку из нержавеющей стали.

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА определяли методом гель-проникающей хроматографии в растворе ТГФ при температуре 25°C на приборе фирмы “Knauer” (Германия) с каскадом из двух колонок (Phenomenex, Phenogel с размером пор  $10^3$  и  $10^5$  Å). Детекторами служили дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301” и УФ-детектор “UV Detektor K-2501”. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полиметилметакрилата (Polymer Standards Service, “Phenomenex”, США). Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы ChromGate.

Квантово-химическое моделирование проводили с использованием программного пакета Gaussian 09 [28] в рамках теории функционала плотности. При расчетах использовали функционал B3PW91 и набор базисных функций, состоящий из 6 31G(d) для атомов элементов 1–3 периода и LanL2DZ, включающий в себя эффективный потенциал, для атома рутения [29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы 1 и 2, содержащие в своей структуре лиганд XantPhos, отличаются друг от друга наличием ацетонитрильного или хлорного лиганда. Соответственно в комплексе 1 атом рутения находится в формальной степени окисления +2, тогда как комплекс 2 является соединением трехвалентного металла.

Полимеризацию ММА в присутствии комплексов 1 и 2 проводили в запаянных ампулах при 80°C с использованием четыреххлористого углерода в качестве инициатора процесса. Мольное соотношение реагентов составляло [ММА] : [CCl<sub>4</sub>] : [Ru] : [*i*-PrNH<sub>2</sub>] = 10000 : 25 : 1 : 40. С целью снижения вязкости системы на высокой степени превращения в систему в качестве растворителя был введен толуол в количестве 25 об. %. При этом для более точного дозирования инициатора был приготовлен 0.1 М раствор четыреххлористого углерода в толуоле, который непосредственно вводили в полимеризационную систему. Данная методика проведения

полимеризации уже применялась ранее при исследовании каталитической активности карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами [30]. Восстановителем служил изопропиламин. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Согласно этим данным, полимеризация в присутствии рутенакарборанов 1 и 2 в указанных условиях позволяет реализовать процесс в контролируемом режиме. В ходе полимеризации в присутствии рассматриваемых комплексов имеет место повышение молекулярных масс с конверсией  $q$  и хорошее соответствие указанных параметров теоретически рассчитанным величинам, что характерно для процессов контролируемого синтеза полимеров. При этом наблюдается снижение дисперсности образцов с ростом степени превращения ММА.

Видно, что использование хлорсодержащего комплекса 2 дает возможность получать полимеры с более узким ММР. Изначальное введение в систему комплекса рутения в высшей степени окисления приводит к генерации меньшего

количества радикалов на начальной стадии процесса, что снижает вклад необратимого обрыва и, как следствие, приводит к уменьшению дисперсности. При этом общая скорость процесса при использовании хлорного комплекса 2 несколько ниже по сравнению с полимеризацией, протекающей в присутствии ацетонитрильного комплекса 1. Вероятно, это связано с необходимостью первичной активации соединения 2 путем его восстановления амином до соответствующего производного двухвалентного рутения в соответствии со схемой 2. Ацетонитрильный лиганд является достаточно лабильным, и комплекс 1, содержащий его в своем составе, легко диссоциирует по связи Ru–N, что сразу приводит к генерации активной формы катализатора в большом количестве.

Дисперсности образцов, получаемых в выбранных условиях, являются достаточно высокими для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Вместе с тем линейный рост молекулярной массы образцов с увеличением конверсии в строгом соответствии с теоретически

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по полимеризации ММА в присутствии 25 об. % толуола под действием комплексов 1, 2, 5 и 6 ( $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 1000 : 25 : 1 : 40$ ;  $T = 80^\circ C$ )

Комплекс	Время, мин	$q$ , %	$M_n, \times 10^{-3}$	$D$	$M_{теор}, \times 10^{-3}$
<b>1</b>	20	17	6.7	2.03	6.8
	40	27	9.2	1.88	10.8
	80	44	14.5	1.71	17.6
	120	62	19.1	1.59	24.8
	160	94	27.2	1.61	37.6
<b>2</b>	20	11	5.9	1.94	4.4
	40	19	8.1	1.87	7.6
	80	34	13.3	1.67	13.6
	120	47	17.2	1.60	18.8
	160	61	21.4	1.53	24.4
<b>5</b>	20	11	45.7	1.98	4.4
	40	22	54.3	1.95	8.8
	80	36	53.5	1.98	14.4
	120	60	62.4	1.94	24.0
	160	73	59.3	2.45	30.0
<b>6</b>	20	11	33.5	1.97	4.4
	40	19	34.0	1.93	7.6
	80	37	46.3	1.97	14.8
	120	45	49.2	1.98	18.0
	160	68	52.6	2.18	27.2



рассчитанными значениями позволяет говорить о контролируемом характере процесса. Достоинством предложенной системы является высокая скорость процесса даже при использовании катализатора на уровне 0.01 мол. %.

Протекание процесса в соответствии с механизмом с переносом атома подтверждается проведенным анализом концевых групп синтезированного полиметилметакрилата методом МАЛДИ МС. В качестве примера на рис. 1 приведен масс-спектр ПММА, полученного в присутствии комплекса 2.

В спектре отчетливо наблюдается основная серия сигналов, которая соответствует “живым” цепям, имеющим группу  $\text{CCl}_3$  в голове цепи, атом хлора на ее конце и катион натрия, выступающий ионизирующим агентом. Вторая, менее интенсивная серия сигналов соответствует “мертвым” цепям, образовавшимся в результате диспропорционирования радикалов или элиминирования молекулы  $\text{HCl}$  и содержащим на конце цепи атом водорода или двойную связь. Сопоставление интенсивностей сигналов позволяет сделать вывод о том, что доля “живых” цепей составляет не менее 90%. Это является признаком протекания процесса в контролируемом режиме. Масс-спектры, зарегистрированные для полимеров, которые

получены в присутствии комплекса 1, имеют аналогичную структуру.

Карборановые комплексы рутения 3 и 4 с лигандом NiXantPhos в аналогичных условиях также способны катализировать процесс полимеризации ММА по механизму с переносом атома. Для полимеризации наблюдается линейная кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах, свидетельствующая о постоянном числе активных центров на протяжении всего процесса. Стоит отметить, что протекание полимеризации в присутствии соединений 3 и 4 характеризуется отсутствием индукционного периода (рис. 2а).

Кроме того, скорость процесса одинакова при использовании как ацетонитрильного, так и хлорного комплекса, — степень превращения мономера составляет 70% за 2.5 ч (рис. 2б).

На рис. 2б показаны зависимости ММ полученных образцов полимеров и значений дисперсности от конверсии. Как видно, наблюдается линейный рост среднечисленной молекулярной массы с увеличением степени превращения ММА, при этом значения полученных масс практически полностью совпадают с теоретически рассчитанными. Вместе с тем дисперсности получаемых

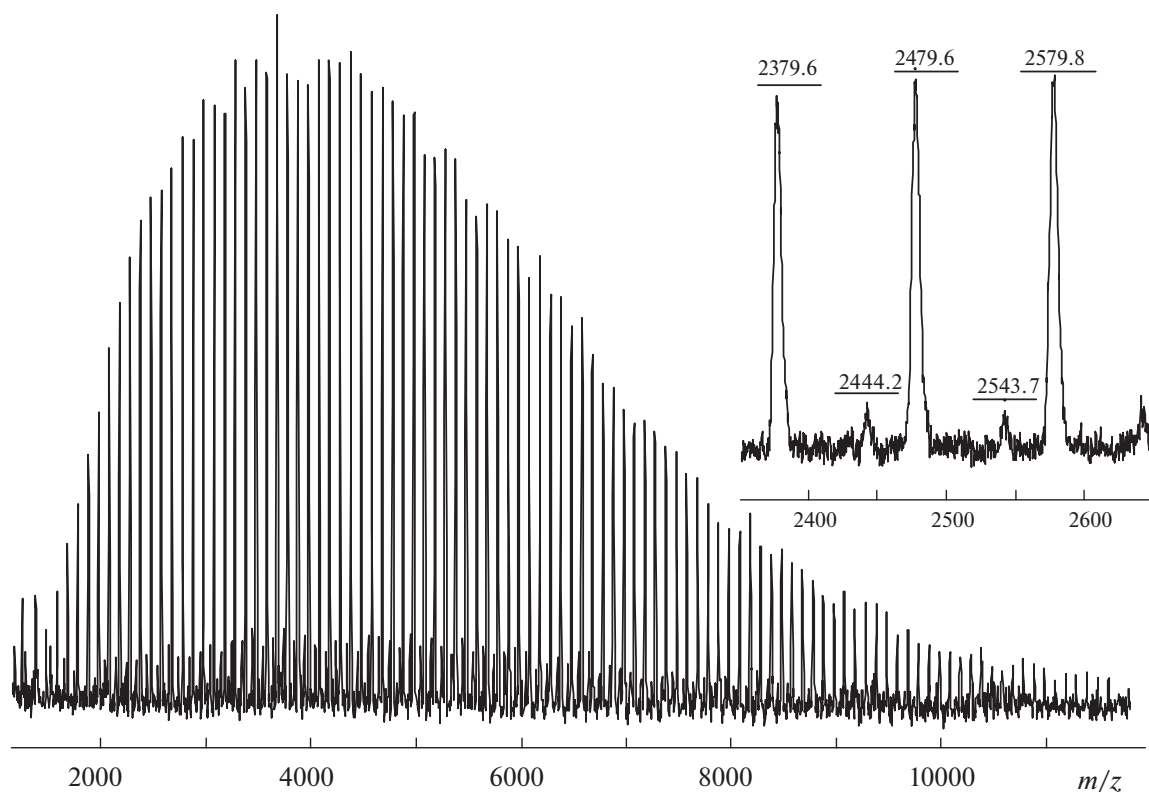
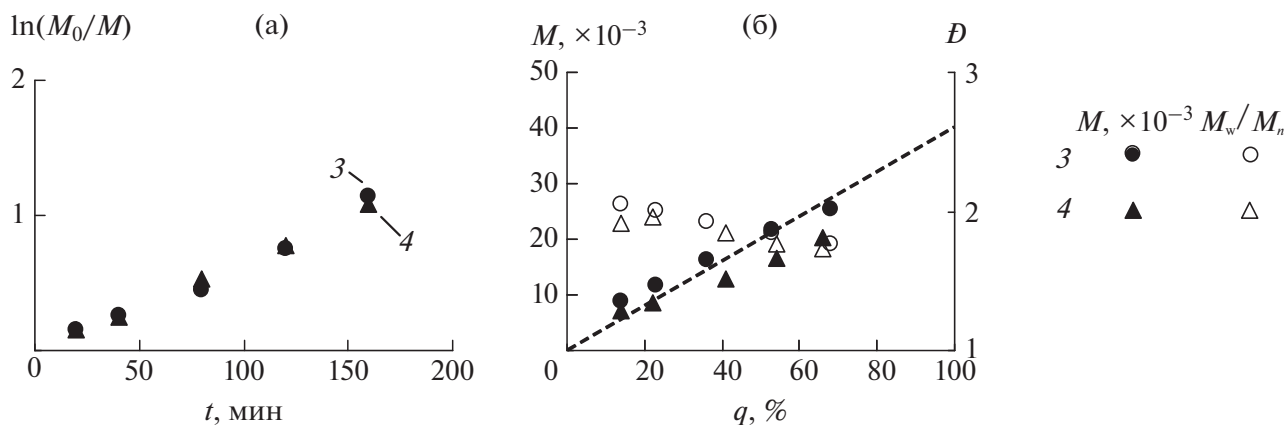


Рис. 1. МАЛДИ масс-спектр ПММА, полученного в присутствии каталитической системы на основе комплекса 2 при 80°C.  $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [i\text{-PrNH}_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$ . Матрица — DCTB, ионизирующий агент — трифторацетат натрия.



**Рис. 2.** Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА при под действием каталитической системы на основе комплексов 3 (кружки) и 4 (треугольники) в присутствии 25 об. % толуола. Темные точки –  $M \times 10^{-3}$ , светлые –  $D$ ; [MMA] : [CCl<sub>4</sub>] : [Ru] : [*i*-PrNH<sub>2</sub>] = 10000 : 25 : 1 : 40.  $T = 80^\circ\text{C}$ . Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

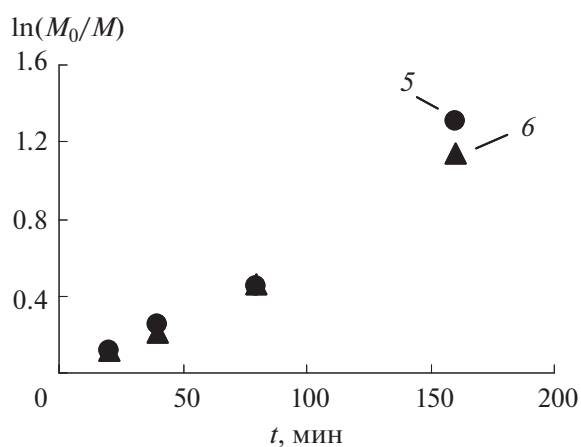
полимеров несколько выше, чем в случае полимеризации в присутствии рассмотренных выше комплексов 1 и 2, хотя они снижаются с увеличением степени превращения мономера. Так, например, использование хлорного комплекса 4 с лигандом NiXantPhos позволяет получать образцы с дисперсностью на уровне 1.7, в то время как применение каталитической системы на основе сходного по строению комплекса 2, содержащего лиганд XantPhos, дает возможность синтеза ПММА со значением дисперсности, равной 1.5. Такое отличие, вероятно, связано с меньшей стабильностью комплексов с лигандом NiXantPhos в условиях полимеризационного процесса, а также с побочными реакциями, обусловленными наличием в структуре соединений NH-фрагмента,

реакционноспособного по отношению к свободным радикалам за счет подвижного атома водорода [27].

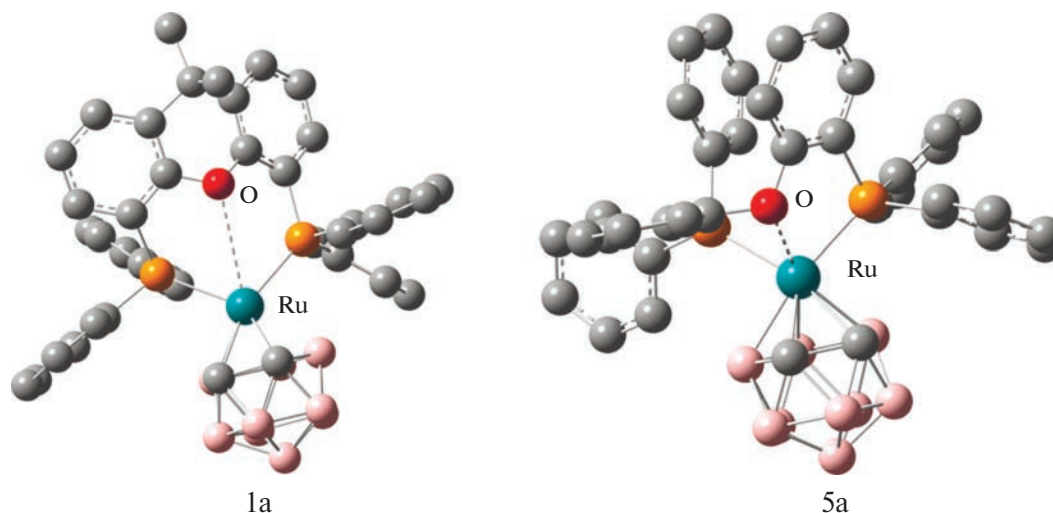
Полимеризация ММА в присутствии соединений 5 и 6, представляющих собой комплексы с лигандом drePhos, также протекает практически с одинаковой скоростью. Для процесса характерна и линейная кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах (рис. 3), однако в отличие от рассмотренных выше комплексов 1–4 контроль над ММР получаемых образцов полимера отсутствует.

Значения молекулярных масс образцов находятся на уровне  $50 \times 10^3$ , не зависят от конверсии и существенно отличаются от теоретически рассчитанных (табл. 1). При этом величины дисперсности существенно превышают показатели, характерные для процессов, протекающих по механизму с переносом атома, и практически не изменяются в ходе протекания полимеризации.

Наблюдаемое различие в процессах полимеризации, протекающей в присутствии соединений 1–4 с одной стороны и 5–6 с другой, может свидетельствовать о различии в механизмах взаимодействия комплексов со спящими цепями или радикалами роста. Для объяснения данного факта было проведено квантово-химическое моделирование процесса, отображенного на схеме 2, в рамках теории функционала плотности. В частности, были оптимизированы структуры 16-электронных интермедиатов, образующихся из исследуемых комплексов в результате отрыва атомов галогена. Ниже приведены оптимизированные геометрии соответствующих частиц 1а и 5а, содержащих в своей структуре XantPhos и drePhos соответственно.



**Рис. 3.** Кинетические кривые полимеризации ММА под действием комплексов 5 (кружки) и 6 (треугольники) в присутствии 25 об. % толуола. [MMA] : [CCl<sub>4</sub>] : [Ru] : [*i*-PrNH<sub>2</sub>] = 10000 : 25 : 1 : 40.  $T = 80^\circ\text{C}$ .



Ксантеновый фрагмент в комплексе 1a находится на удалении от атома рутения. Величина валентного угла P–Ru–P составляет  $104.3^\circ$ , а расстояние между атомами рутения и кислорода в оптимизированной структуре равно  $3.297 \text{ \AA}$ , что значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов и позволяет говорить об отсутствии связи между ними. Аналогичная картина наблюдается и в случае комплекса с NiXantPhos. Замена жесткого ксантенового фрагмента на гибкий дифенилоксидный приводит к существенному изменению геометрии интермедиата 5a. В его случае наблюдается уменьшение валентного угла до  $99^\circ$  и расстояния Ru–O до  $2.434 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о наличии слабого взаимодействия между атомами. В структуре 5a атом кислорода экранирует атом рутения, создавая стерические затруднения для взаимодействия со спящей цепью или растущим макрорадикалом.

Таким образом, среди рассмотренных соединений, содержащих P–O–P-лиганды, наибольшую каталитическую активность в исследуемых процессах проявляют карборановые комплексы рутения 1 и 2 с XantPhos, что объясняется их высокой стабильностью в условиях полимеризации. Данные соединения в условиях ARGET ATRP позволяют получать образцы заданной массы с узким молекулярно-массовым распределением за небольшой промежуток времени, что делает их перспективными катализаторами для проведения контролируемой полимеризации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования полимеризации MMA в присутствии новых карборановых комплексов рутения позволяют сделать вывод, что строение стабилизирующего хелатного фосфинового лиганда, входящего в состав металакарборана, существенно влияет на молекулярно-массовые

характеристики получаемых в его присутствии образцов. Наилучший контроль над ММР образцов полимеров обеспечивается при использовании каталитической системы на основе рутенакарборанов 1 и 2 с XantPhos-лигандом, что объясняется их высокой стабильностью в условиях полимеризации. Данные соединения в условиях ARGET ATRP дают возможность получать образцы заданной массы с узким ММР за небольшой промежуток времени. Следует отметить, что указанные комплексы позволяют добиться существенно лучшего контроля над полимеризацией MMA по сравнению с аналогичными производными на основе бис-(дифенилфосфино)алкильных лигандов, содержащих длинные цепочки из метиленовых звеньев, подробно изученными ранее [24]. Установленный факт свидетельствует о более высокой стабильности комплексов 1 и 2 и позволяет также рассматривать дифосфиновые лиганды типа XantPhos в качестве удобных строительных блоков для создания новых высокоэффективных рутенакарборановых катализаторов полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (базовая часть Госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 34. P. 15413.
2. Awad M., Dhib R., Duever T. // J. Dispersion Sci. Technol. 2023. V. 44. № 8. P. 1433.
3. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 20. P. 5614.
4. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1721.

5. *Percec V., Barboiu B.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 23. P. 7970.
6. *Zaremskii M.Yu., Bukin E.A., Mineeva K.O., Zezin S.B.* // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 6. P. 583.
7. *Fors B.P., Hawker C.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 35. P. 8850.
8. *Knyazeva N.A., Grishin I.D.* // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 5. P.
9. *Bortolamei N., Isse A.A., Di Marco V.B., Gennaro A., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 22. P. 9257.
10. *Pavlovskaya M.V., Kriulichev I.P., Grishin D.F.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 9. P. 1332.
11. *Meleshko T.K., Razina A.B., Bogorad N.N., Kurlykin M.P., Kashina A.V., Gofman I.V., Ten'kovtsev A.V., Yakimansky A.V.* // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 4. C. 385.
12. *Vargas M.G., Aquino G.M., Lugo C.A., Morales S.L., González J.E.T., Le Lagadec R., Alexandrova L.* // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 108.
13. *Cruz T.R., Silva E.A., Oliveira D.P., Martins D.M., Gois P.D.S., Machado A.E.H., Maia P.I.S., Goi B.E., Lima-Neto B.S., Carvalho-Jr V.P.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. № 5. P. e5602.
14. *Martínez-Cornejo V., Velázquez-Roblero J., Rosiles-González V., Correa-Duran M., Avila-Ortega A., Hernández-Núñez E., Le Lagadec R., González-Díaz M.O.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 8. P. 1663.
15. *Song T., Xiang Y., Gao J., Shen X.* // *Polymer Science, Series B*. 2023. V. 65. № 2. P. 103–110.
16. *Dadashi-Silab S., Matyjaszewski K.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 7. P. 1648.
17. *Parkatzidis K., Boner S., Wang H.S., Anastasaki A.* // *ACS Macro Lett.* 2022. V. 11. № 7. P. 841.
18. *Tong Y., Liu Y., Chen Q., Mo Y., Ma Y.* // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 13. P. 6117.
19. *Grishin I.D.* // *Polymer Science C*. 2022. V. 64. № 2. P. 92.
20. *Szczepaniak G., Jeong J., Kapil K., Dadashi-Silab S., Yerneni S.S., Ratajczyk P., Lathwal S., Schild D.J., Das S.R., Matyjaszewski K.* // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 39. P. 11540.
21. *Lorandi F., Matyjaszewski K.* // *Israel J. Chem.* 2020. V. 60. № 1–2. P. 108.
22. *Gupta V., Bhajiwala H.M.* // *Polyolefins J.* 2023. V. 10. № 4. P. 235.
23. *Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2020. Т. 8. С. 1520.
24. *Grishin I.D., Turmina E.S., D'yachihin D.I., Chizhevsky I.T., Grishin D.F.* // *Polymer Science B*. 2014. V. 56. № 1. P. 1.
25. *Adams G.M., Weller A.S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 355. P. 150.
26. *Van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J.* // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 1. P. 26.
27. *Zimina A.M., Somov N.V., Malysheva Yu.B., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Grishin I.D.* // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 11. P. 206.
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
29. *Grishin I.D., Chizhevsky I.T.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 760. P. 24.
30. *Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Somov N.V., Vorozhtsov D.L., Malysheva Yu. B., Grishin I.D.* // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 946–947. P. 121908.



## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. В. О. Кудышкин<sup>а, \*</sup>, З. М. Абрарова<sup>а</sup>, Н. И. Бозоров<sup>а</sup>, У. У. Жумартова<sup>а</sup>, М. М. Усманова<sup>а</sup>, Н. Ш. Ашуров<sup>а</sup>, С. Ш. Рашидова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и физики полимеров

Академии наук Республики Узбекистан 100128 Ташкент, ул. А. Кодири, 7<sup>б</sup>, Узбекистан

\*e-mail: persival2015@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 02.02.2024 г.

Принята в печать 16.02.2024 г.

Синтезированы привитые сополимеры хитозана с акриловой кислотой трехмерной структуры. Увеличение концентрации полисахарида способствует ускорению структурообразования макромолекул сополимера в процессе синтеза. Показано, что одной из причин данного эффекта является локальное повышение концентрации акриловой кислоты в зоне роста цепи, формируемое за счет образования водородных связей мономера с полисахаридом. Привитые сополимеры охарактеризованы методами ИК- и УФ-спектроскопии, АСМ и рентгеноструктурным анализом и могут быть использованы в качестве высоконабухающих суперабсорбентов.

DOI: 10.31857/S2308113924010035, EDN: NOSLRW

### ВВЕДЕНИЕ

Гидрогели на основе гидрофильных акриловых полимеров со слабосшитой структурой могут использоваться как суперабсорбенты – материалы, обладающие способностью поглощать и удерживать в своей структуре большое количество воды [1]. Так, суперабсорбенты активно применяются в производстве изделий санитарно-гигиенического назначения [2], а также в сельском хозяйстве в качестве кондиционеров почвы и для борьбы с засухой [3]. Наиболее известными среди них являются сшитые полимеры на основе акрилатов – полиакриловая кислота (ПАК) и ее соли, полиакриламид, полиакрилонитрил, которые обладают высокими водопоглощающими свойствами (вплоть до 500–1500 г/г) [4], но имеют плохую биоразлагаемость [5]. Использование полисахаридов, в частности хитозана как основы для синтеза суперабсорбирующих гидрогелей, представляет значительный интерес в связи с их высокой гидрофильностью, нетоксичностью, способностью к биологическому разложению и биосовместимостью [6].

Свойства хитозана могут быть в существенной степени улучшены посредством его химической модификации, а именно с помощью привитой сополимеризации с акриловыми мономерами, которая может быть осуществлена с применением

подходов псевдоживой полимеризации, например ATRP [7]. Привитые сополимеры хитозана и акриловых полимеров также могут быть получены в условиях окислительно-восстановительного инициирования в присутствии нитрата аммония–церия и азотной кислоты при УФ-облучении [8], путем радиационной прививки акриламида к цепям хитозана в водных растворах уксусной кислоты [9]. Распространенными инициаторами для синтеза гидрогелей привитых сополимеров хитозана, акриловой кислоты и акрилонитрила выступают персульфаты, такие как персульфат аммония [10].

Несмотря на то что синтез привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров достаточно широко представлен в литературе, некоторые детали механизма синтеза до конца не выяснены. Например, рядом авторов обсуждался вопрос о влиянии хитозана на скорость и время формирования геля при привитой сополимеризации.

Так, в работе [11] было доказано, что увеличение концентрации хитозана приводит к росту начальной скорости привитой сополимеризации акриловой кислоты на хитозан, инициируемой фотооблучением. Это явление авторы объясняли уменьшением диффузионно-контролируемой константы скорости обрыва цепей, наблюдаемой вследствие увеличения вязкости реакционной среды в присутствии хитозана.



Влияние хитозана на параметры его привитой сополимеризации с акриламидом в присутствии метиленабисакриламида в качестве сшивающего агента было изучено в работе [12]. Доля гелевой фракции в присутствии 1% хитозана в реакционной смеси оказывается выше, чем в отсутствие хитозана, однако при дальнейшем увеличении концентрации полисахарида наблюдалось снижение этого параметра при одновременном увеличении доли гомополимера акриламида по сравнению с привитым сополимером.

В работе [13] показано, что в присутствии хитозана наблюдается увеличение скорости полимеризации акриламида. Авторы объясняли это проявлением концентрационного эффекта, т.е. увеличением концентрации акриламида в зоне роста цепи за счет образования водородных связей между молекулами акриламида и хитозана. Подобный же концентрационный эффект может иметь место и при привитой сополимеризации акриловой кислоты.

Цель данной работы – синтез привитых сополимеров акриловой кислоты на хитозан, установление возможных причин влияния полисахарида на формирование трехмерной структуры при привитой сополимеризации, а также исследование структуры и свойств привитых сополимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Ледяную акриловую кислоту компании “NIMEDIA Laboratories” (Индия) очищали перегонкой.

Персульфат калия квалификации “ч. д. а.”, предоставленный Научно-производственным центром “Химикон” (Россия), очищали перекристаллизацией из водного раствора.

Динитрил-азобисизомасляную кислоту перед использованием очищали перекристаллизацией из этанола

Использовали две партии хитозана: первая – из куколок тутового шелкопряда, хитозан “Bombyx Mori” (Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан), со степенью деацетилирования 82% и  $M_n = 115 \times 10^3$ ; вторая – хитозан из панциря краба, со степенью деацетилирования 72%, квалификации “х. ч.” и  $M_n = 750 \times 10^3$  (“Щелковский биокомбинат”).

Растворителями служили дистиллированная вода, для получения которой применяли дистиллятор модели “DZ-10LII” (10 л/ч, “Huanghai Faithful Instrument”), изопропанол квалификации “х. ч.” (Акционерное общество “ЭКОС-1”),

гексан квалификации “х. ч.” (Китай) и этанол 96%, очищаемый перегонкой.

### *Синтез полиакриловой кислоты*

Синтез ПАК трехмерной структуры был подробно описан в работе [14]. Хитозан растворяли в водном растворе акриловой кислоты (1.21–1.25 моль/л), рН реакционной смеси 3.01–3.19. Концентрация хитозана “Bombyx Mori” составляла  $(1.36–5.61) \times 10^{-3}$  осново-моль/л, хитозана из панциря краба –  $(1.77–12.3) \times 10^{-3}$  осново-моль/л. При растворении хитозана в избытке акриловой кислоты он переходит в солевую форму. Затем к раствору добавляли расчетное количество инициатора персульфата калия. Синтез вели при температуре 50 и 60°C в потоке азота. После потери текучести реакционную смесь извлекали из колбы и сушили при температуре 60°C до постоянной массы. Для удаления непрореагировавшего мономера осуществляли экстракцию сополимеров этанолом. Сополимеры представляли собой нерастворимые в воде набухающие гидрогели.

Водорастворимую ПАК синтезировали в присутствии инициатора ДАК при концентрации  $5 \times 10^{-2}$  моль/л в изопропанол при 50°C. Синтез проводили в среде азота в течение 50 мин. Переосаждение полимера осуществляли в гексане.

### *Методы*

Кинематическую вязкость реакционной смеси во время синтеза измеряли вискозиметром “ВПЖ-2” с диаметром капилляра 0.73 мм до наступления потери текучести реакционной массы.

Диализ проводили следующим образом. Раствор акриловой кислоты заданной концентрации (0.2–1.0 моль/л) разделяли на две части. В одной части растворяли заданное количество хитозана. Растворы разделяли полупроницаемой мембраной (“Viscase”, предел молекулярной массы  $14 \times 10^3$ ) с размерами пор, достаточными для диффузии мономера акриловой кислотой, но непроницаемыми для макромолекул хитозана. Периодически, в течение 80 мин, отбирали пробы из обеих частей раствора и определяли концентрацию акриловой кислоты титрованием 0.1 моль/л раствором NaOH.

УФ-спектры растворов хитозана в акриловой кислоте регистрировали с помощью спектрофотометра “Specord 210 UV-Vis” (“Analytik Jena”, Германия), используя кварцевые кюветы толщиной 1 см, область сканирования 190–1000 нм, щель 1 нм. Скорость сканирования составляла 5 нм/с.

ИК-спектроскопические исследования синтезированных привитых сополимеров проводили с помощью ИК-фурье-спектрометра “Inventio-S”

(“Bruker”, Германия), оснащенного приспособлением для измерения нарушенного полного внутреннего отражения; спектральный диапазон по шкале волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Подготовку образцов привитых сополимеров для структурных исследований осуществляли следующим образом. Зная из предварительных экспериментов время синтеза, когда наступит потеря текучести, отливали пленки на полиэтиленовую подложку до того, как сформировалась трехмерная структура. Эти пленки затем высушивали в сушильном шкафу при температуре 40°C в течение 24 ч.

Для получения смесей полимеров ПАК растворяли в воде, хитозан в 2%-ной уксусной кислоте, после чего растворы смешивали и отливали пленки. Сушку также осуществляли при температуре 40°C до постоянной массы.

Структурные исследования проводили методом атомно-силовой микроскопии (полуконтактный метод) на сканирующем зондовом микроскопе “Agilent 5500” при комнатной температуре. В работе применяли кремниевые кантилеверы жесткостью 9.5 Н/м с частотой 192 кГц.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на приборе “Miniflex 600” (“Rigaku”, Япония) с монохроматизированным  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и изолированным никелевым фильтром с длиной волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  при 40 кВ и токе 15 мА. Образцы исследовали в виде пленок. Съемку осуществляли в диапазоне  $2\theta = 2^\circ - 50^\circ$ . Для количественного рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда использовали программный пакет “SmartLAB Studio II”, составляющий программное обеспечение дифрактометра “Rigaku Miniflex 600”.

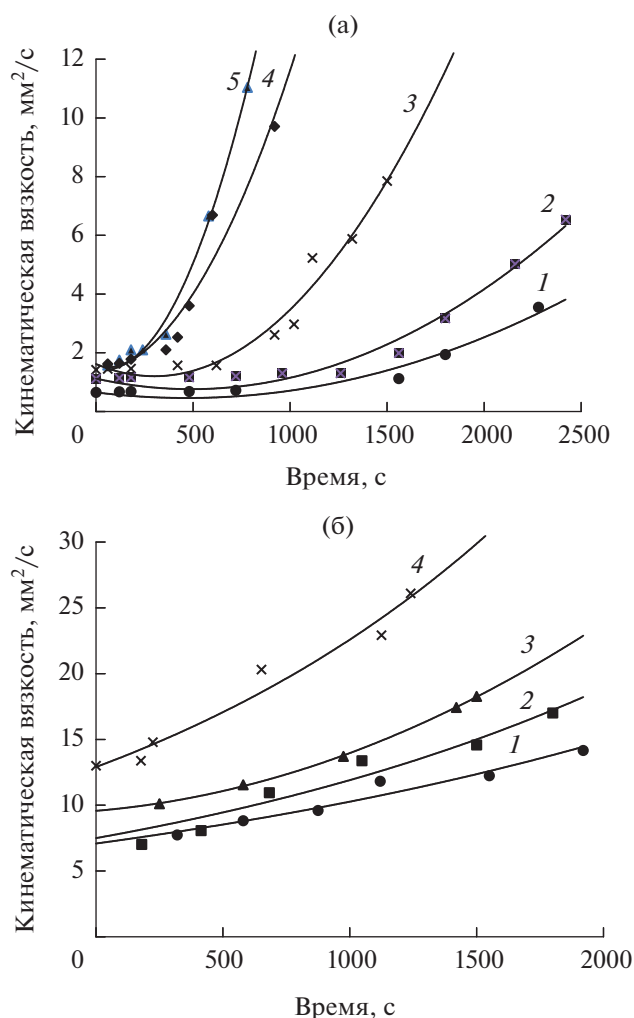
Изменение объема, занимаемого гелем при набухании сополимера в дистиллированной воде, определяли следующим образом. Навеску сополимера 0.1 г помещали в мерный цилиндр на 100 мл и заливали избытком дистиллированной воды, после чего отмечали объем, который занимал набухший гель в равновесном состоянии. Потом добавляли в воду расчетное количество 1%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимое для нейтрализации определенного количества карбоксильных групп. Объем геля при этом закономерно увеличивался, в соответствии с чем отмечали его после достижения равновесия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости кинематической вязкости реакционной смеси от времени синтеза для различных значений концентрации хитозана из панциря краба и хитозана “Vombux Mori”.

Увеличение концентрации хитозана в реакционной среде приводит к ускорению процесса увеличения вязкости реакционной среды, который заканчивается образованием трехмерной структуры, когда дальнейший контроль вязкости становится невозможным.

Природа хитозана оказывает определенное влияние на процесс полимеризации акриловой кислоты. В случае хитозана из панциря краба (рис. 1б) вязкость исходного раствора выше, и в течение времени наблюдается более равномерное увеличение вязкости с последующим быстрым образованием трехмерной структуры. Разница в



**Рис. 1.** Зависимости кинематической вязкости реакционной смеси от времени синтеза при различных значениях концентрации хитозана “Vombux Mori” (а) и хитозана из панциря краба (б): а – 0 (1),  $1.36 \times 10^{-3}$  (2),  $2.68 \times 10^{-3}$  (3),  $3.96 \times 10^{-3}$  (4) и  $5.61 \times 10^{-3}$  осново-моль/л (5). [Акриловая кислота] = 1.21 моль/л, [персульфат калия] =  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 50^\circ\text{C}$ ; б –  $1.77 \times 10^{-3}$  (1),  $4.43 \times 10^{-3}$  (2),  $8.87 \times 10^{-3}$  (3) и  $1.33 \times 10^{-2}$  осново-моль/л (4). [Акриловая кислота] = 1.25 моль/л, [персульфат калия] =  $6.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

абсолютных значениях вязкости раствора, очевидно, связана с различиями в молекулярных массах хитозана из двух источников сырья. Рост концентрации полимера способствует увеличению вероятности образования активных центров

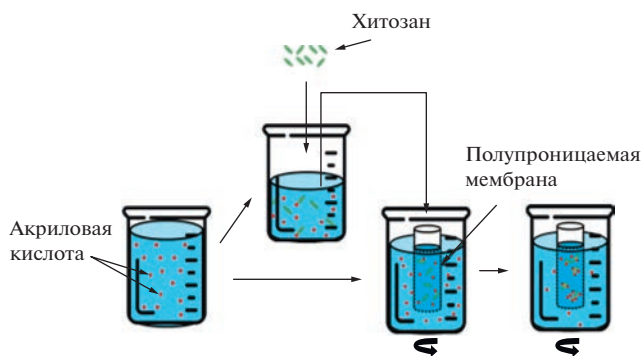


Рис. 2. Схематическое изображение процесса диализа акриловой кислоты.

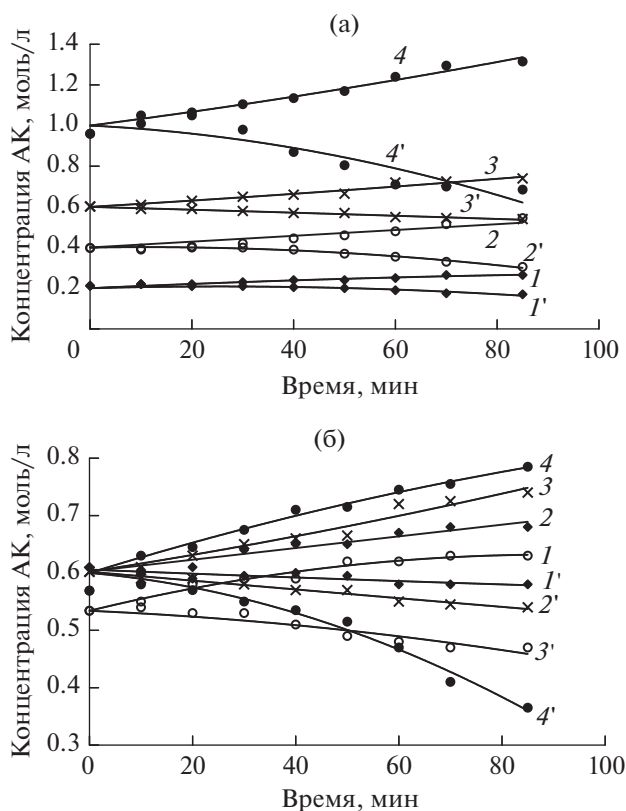


Рис. 3. Зависимости изменения концентрации акриловой кислоты от времени внутри мембраны, с хитозаном (1–4) и вне мембраны, без хитозана (1'–4'): а — [хитозан] =  $4.66 \times 10^{-3}$  осново-моль/л, [акриловая кислота] = 0.2 (1), 0.4 (2), 0.6 (3) и 1.0 моль/л (4); б — [хитозан] =  $1.55 \times 10^{-3}$  (1),  $3.10 \times 10^{-3}$  (2),  $4.66 \times 10^{-3}$  (3) и  $6.21 \times 10^{-3}$  осново-моль/л (4). Исходная концентрация акриловой кислоты 0.6 (1, 2, 4) и 0.54 моль/л (3).

на макромолекулах, что приводит к разветвлению макромолекулярных цепей и последующему формированию трехмерной структуры.

Можно было ожидать, что при привитой сополимеризации акриловой кислоты на хитозан также будет иметь место неоднородность концентрации мономера в объеме реакционной смеси, которая ранее наблюдалась для системы хитозан–акриламид [14]. Чтобы установить концентрационную неоднородность акриловой кислоты в реакционной среде в присутствии хитозана, был использован метод диализа (рис. 2).

В зоне, где присутствует полисахарид, внутри мембраны наблюдается увеличение концентрации акриловой кислоты, одновременно с этим уменьшается концентрация акриловой кислоты вне мембраны (рис. 3). При этом соблюдается материальный баланс по акриловой кислоте. Эти результаты подтверждают наличие концентрационной неоднородности. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан со взаимодействием мономера с аминогруппой хитозана и образованием водородных связей между молекулами акриловой кислоты. Локальное увеличение концентрации мономера вблизи макромолекул хитозана приводит к увеличению скорости полимеризации, выходу полимера и уменьшению времени формирования трехмерной структуры.

Вероятно, влияние хитозана на процесс привитой сополимеризации обусловлено как выявленным концентрационным эффектом, так и диффузными ограничениями, которые могут быть существенными на глубоких степенях превращения, но может ими не ограничиваться. Также может проследиваться определенное влияние хитозана на процесс иницирования привитой сополимеризации. В работе [15] показана окислительно-восстановительная реакция персульфата с третичным амином, приводящая к образованию сульфатно-анионных радикалов. Такая реакция может привести к увеличению скорости иницирования и, соответственно, к увеличению скорости полимеризации.

Дальнейшие исследования проводились на хитозане из панциря краба.

УФ-спектроскопические исследования смеси хитозан–акриловая кислота (рис. 4) показали наличие полосы поглощения при  $\lambda = 275$  нм, обусловленной электронными переходами  $n-\sigma^*$  атома азота в аминогруппе хитозана и  $n-\pi^*$  кислорода карбоксильной группы акриловой кислоты. При увеличении концентрации хитозана в растворе акриловой кислоты наблюдается сдвиг полосы поглощения в сторону больших значений длины волн. Полоса поглощения при  $\lambda = 310$  нм со значительно меньшей интенсивностью связана с  $n-\pi^*$  электронными переходами атома кислорода

карбонильной группы при образовании водородных связей с гидроксильной группой акриловой кислоты, что приводит к сдвигу полос поглощения вследствие уменьшения энергии перехода электронов на разрыхляющую орбиталь.

Известно, что в массе акриловая кислота существует в виде димера, который разрушается в присутствии растворителей [16]. Можно ожидать, что при растворении хитозана в акриловой кислоте димер также разрушается при взаимодействии с хитозаном. Об этом могут свидетельствовать данные УФ-спектроскопии, в частности смещение полосы поглощения от 210 до 250 нм, что может быть объяснено увеличением длины цепи сопряжения за счет разрушения димера и образования цепочек акриловой кислоты, связанных водородными связями [17].

В ИК-спектрах хитозана (рис. 5) наблюдается полоса поглощения  $3438\text{ см}^{-1}$  как результат сложения полос поглощения валентных колебаний групп NH и OH. Характерные полосы поглощения при  $1655\text{ см}^{-1}$  соответствуют группе C=O (амид I), при  $1548\text{ см}^{-1}$  – плоскостным деформационным колебаниям группы NH (амид II), при  $1400\text{ см}^{-1}$  – полосе поглощения валентных колебаний связи CN, при  $1153, 1074$  и  $1030\text{ см}^{-1}$  – полосе поглощения колебаний, характерных для эфирной связи пиранозного кольца. В ИК-спектрах сополимера хитозан–акриловая кислота наблюдаются полосы поглощения, присущие обоим

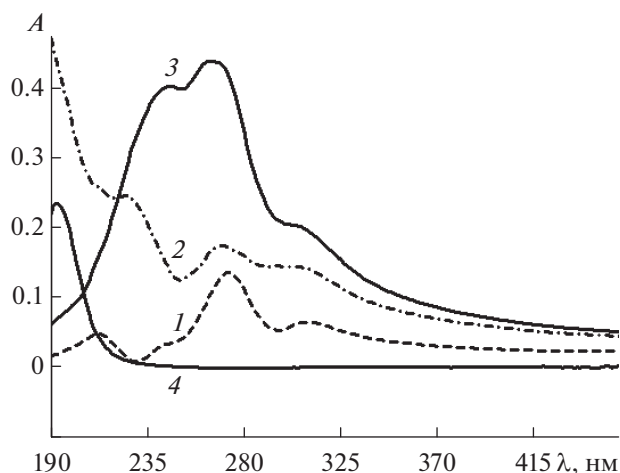


Рис. 4. УФ-спектры раствора хитозана в акриловой кислоте. [Хитозан] =  $1.97 \times 10^{-2}$  (1),  $1.2 \times 10^{-2}$  (2),  $6.56 \times 10^{-3}$  осново-моль/л (3); [акриловая кислота] = 1.21 моль/л (4).

компонентам. Полоса поглощения при  $2854\text{--}2912\text{ см}^{-1}$ , характеризующая СН- и СН<sub>2</sub>-группы хитозана, менее интенсивна для привитых сополимеров и смещена в сторону высоких волновых чисел. С увеличением соотношения хитозан : акриловая кислота в сополимере прослеживается увеличение интенсивности полосы поглощения при  $2660\text{ см}^{-1}$ ; эта полоса является обертоном полосы поглощения при  $1249\text{ см}^{-1}$ , указывающим на

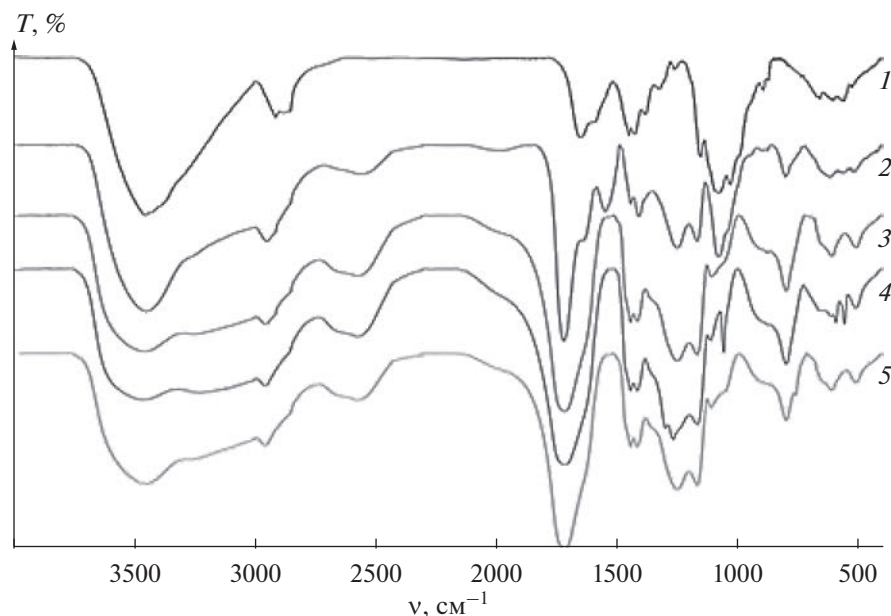


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры хитозана из панциря краба (1) и сополимера хитозан : акриловая кислота (2–5): 2 – [акриловая кислота] = 1.25 моль/л, [хитозан] =  $4.43 \times 10^{-3}$  осново-моль/л, [I] =  $6.5 \times 10^{-3}$  моль/л; 3 – [акриловая кислота] = 1.25 моль/л, [хитозан] =  $1.33 \times 10^{-2}$  осново-моль/л, [I] =  $6.5 \times 10^{-3}$  моль/л; 4 – [акриловая кислота] = 1.25 моль/л, [хитозан] =  $2.48 \times 10^{-2}$  осново-моль/л, [I] =  $6.5 \times 10^{-3}$  моль/л; 5 – [акриловая кислота] = 0.29 моль/л, [хитозан] =  $1.24 \times 10^{-2}$  осново-моль/л, [I] =  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л.



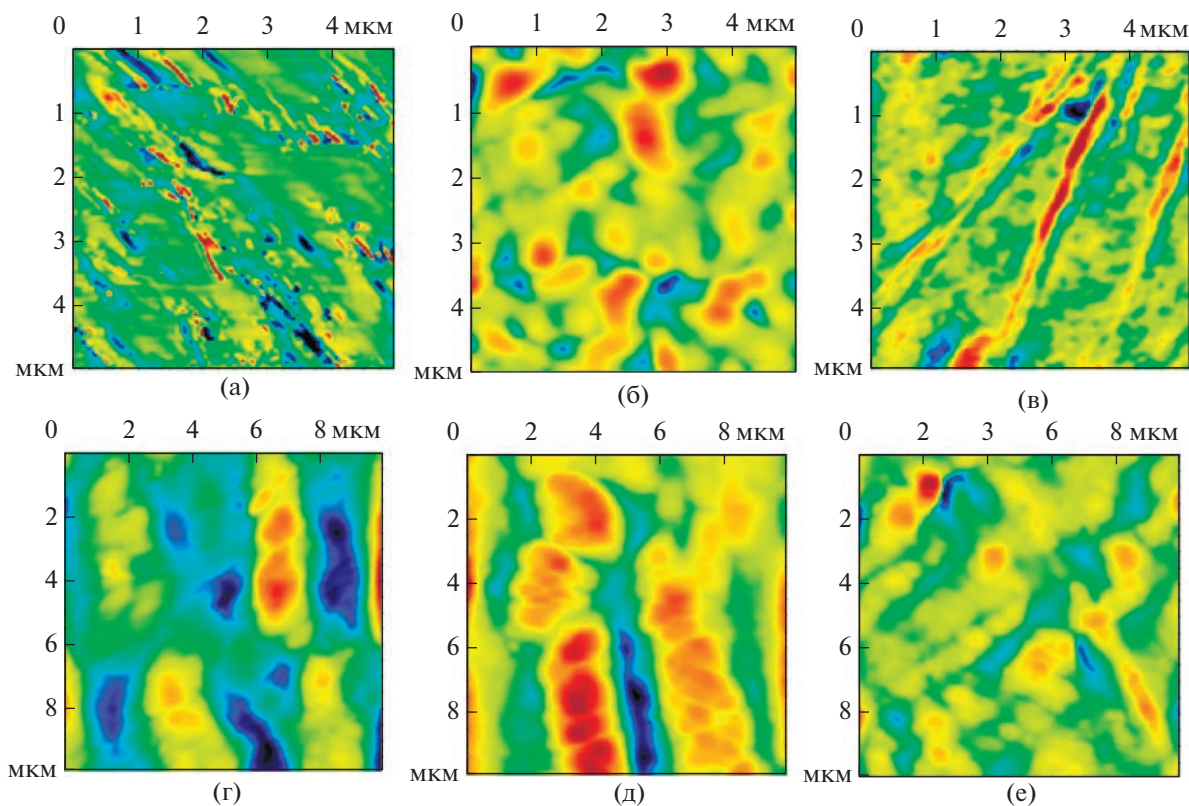
присутствие связей С–О–С и С–О. При увеличении соотношения хитозан : акриловая кислота видно расширение полосы поглощения с максимумом при  $3438\text{ см}^{-1}$  и уменьшение ее интенсивности, что свидетельствует об образовании водородных связей между карбоксильными группами акриловой кислоты и хитозана. Наблюдается также небольшое смещение полос поглощения при  $1716$  до  $1720\text{ см}^{-1}$ , соответствующее карбоксильной группе, связанной с аминогруппой. Присутствие карбоксилат-иона в составе образца 2 на рис. 5 характеризуется наличием полосы поглощения  $1548\text{ см}^{-1}$ , отсутствующей в других образцах, и связано с высоким содержанием акриловой кислоты в сополимере.

Активные центры привитой сополимеризации образуются за счет отрыва атома водорода от аминогруппы или гидроксильной группы полисахарида при взаимодействии с иницилирующим радикалом. Кроме того, в присутствии персульфата калия происходит разрушение гликозидной связи в соответствии с механизмом, описанным в работе [13]. Также активные центры могут образовываться за счет реакции передачи цепи на полимер. Могут иметь место и другие реакции, например образование N-карбоксиэтил-хитозана [18]. При

высокой концентрации акриловой кислоты также могут проходить сшивки с участием карбоксильной группы акриловой кислоты и аминогруппы хитозана с образованием амида [19].

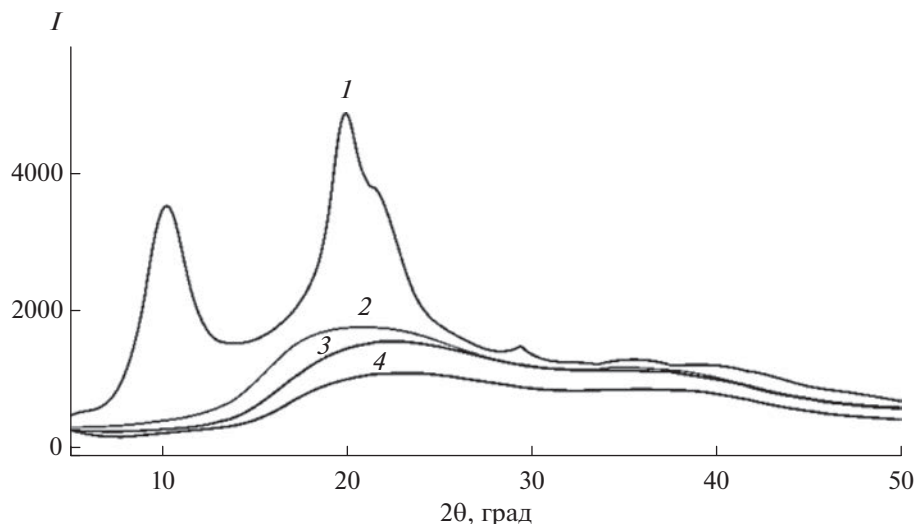
Исследования привитых сополимеров и полимерных смесей хитозан : акриловая кислота методом АСМ (рис. 6) показали, что по сравнению с полимерными смесями на основе хитозана и акриловой кислоты привитые сополимеры обладают значительно более однородной структурой. В отличие от полимерных смесей в сополимерах прослеживается дисперсная фаза с размерами частиц менее  $1\text{ мкм}$  и с более равномерным распределением по сравнению с полимерными смесями. Эти результаты косвенно подтверждают факт прививки последовательностей звеньев акриловой кислот к макромолекуле хитозана.

Рентгеноструктурный анализ (рис. 7) показал, что у хитозана из панциря краба имеются характерные рефлексы кристаллической структуры при  $2\theta \sim 10^\circ, 20^\circ$  и  $29^\circ$ , связанные с межплоскостными расстояниями (100), (111) и (203), а также рефлекс в виде плеча при  $21.7^\circ$ , который связан с (201) плоскостью.



**Рис. 6.** Изображения поверхностей образцов привитых сополимеров (а–в) и полимерных смесей (г–е) хитозана и акриловой кислоты. Мольное соотношение хитозан : акриловая кислота =  $1.33 \times 10^{-3} : 1.25$  (а, г),  $2.48 \times 10^{-2} : 1.25$  (б, д),  $4.43 \times 10^{-3} : 1.25$  (в, е).



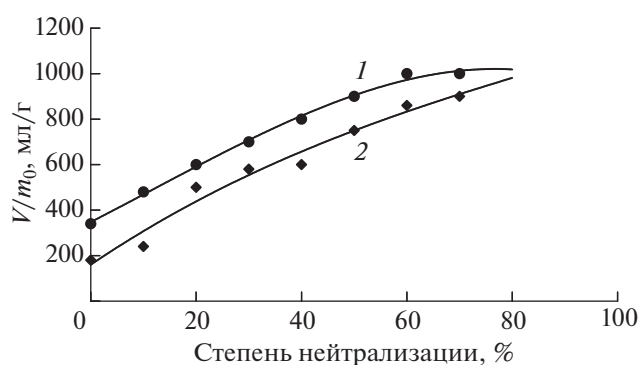


**Рис. 7.** Рентгеновские дифрактограммы образцов хитозана (1) и привитых сополимеров, синтезированных при мольных соотношениях акриловая кислота : хитозан = 1.25 : ( $2.48 \times 10^{-2}$ ) (2), 1.25 : ( $8.87 \times 10^{-3}$ ) (3), 1.25 : ( $4.43 \times 10^{-3}$ ) (4).

Наиболее интенсивный широкий максимум виден при значении угла  $2\theta = 20^\circ$ , при этом кристаллический рефлекс при значении угла  $2\theta = 29^\circ$ , соответствующий плоскости (203), отличается малой интенсивностью. В процессе идентификации параметров элементарных ячеек было определено, что хитозан из панциря краба имеет орторомбическую сингонию с параметрами ячеек для исходного образца  $a = 7.85 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.02 \text{ \AA}$  и  $c = 10.02 \text{ \AA}$ , которые хорошо согласуются с литературными данными [20]. В дифрактограммах сополимеров прослеживается широкое аморфное гало, имеющее бимодальную форму и максимумы в области  $2\theta = 22.5^\circ$  и  $38^\circ$ . Это свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в данных образцах. Таким образом, прививка последовательностей звеньев акриловой кислоты к хитозану и сшивка полимерных цепей приводит к нарушению кристаллической структуры полисахарида.

Было исследовано влияние степени замещения карбоксильных групп акриловой кислоты на водопоглощение гидрогелей хитозан : акриловая кислота. Синтез проводился в следующих условиях: [акриловая кислота] = 4.86 моль/л, [хитозан] =  $9.93 \times 10^{-3}$  и  $19.8 \times 10^{-3}$  основно-моль/л, что соответствовало 0.5 и 1.0 мас. % от акриловой кислоты,  $T = 50^\circ\text{C}$ , [персульфат калия] =  $1 \times 10^{-2}$  моль/л (рис. 8).

Синтезированные привитые сополимеры обладают сравнительно низкой степенью набухания в дистиллированной воде. Однако значение этого параметра значительно возрастает при частичной нейтрализации карбоксильных групп и достигает своего максимума при степени нейтрализации



**Рис. 8.** Зависимость изменения объема  $V$  на единицу массы  $m_0$  привитых сополимеров в воде от степени нейтрализации карбоксильных групп. Условия синтеза: [акриловая кислота] = 4.86 моль/л, [персульфат калия] =  $1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $T = 50^\circ\text{C}$ ; [хитозан] =  $9.93 \times 10^{-3}$  (1) и  $19.8 \times 10^{-3}$  основно-моль/л (2).

~70%. При этом водопоглощение достигает значений 800–900 мл/г, что соответствует требованиям к полимерным суперабсорбентам, применяемым в производстве изделий санитарно-гигиенического назначения, а также в сельском хозяйстве.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы привитые сополимеры хитозана и акриловой кислоты. Установлено ускоряющее действие полисахарида на формирование трехмерной структуры при привитой сополимеризации. Одной из причин такого эффекта является локальное увеличение концентрации мономера в зоне роста привитой цепи. Это может

быть использовано в качестве инструмента для регулирования скорости структурирования привитых сополимеров в процессе полимеризации. Показано, что сополимеры обладают аморфной и более однородной структурой по сравнению с полимерными смесями. На их основе могут быть созданы высоконабухающие суперабсорбенты для использования в производстве санитарно-гигиенической продукции и в сельском хозяйстве в качестве водосберегающих материалов.

Авторы выражают благодарность заведующей лабораторией полимеризационных процессов кафедры высокомолекулярных соединений Московского государственного университета М.Ю. Заремскому за обсуждение результатов данной работы, сделанные поправки и пожелания.

Работа выполнена в рамках совместного Узбекско-Белорусского фундаментального проекта ПЛ-4821091571 “Новые методы получения гибридных полимерных суперабсорбентов на основе полисахаридов и полиакрилатов”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahmed Enas M.* // J. Adv. Res. 2015. V. 6. № 2. P. 105.
2. *Liu Y., Wang J., Chen H., Cheng D.* // Sci. Total Environ. 2022. Nov 10. 846:157303.
3. *Sikder A., Pearce A.K., Parkinson S.J., Napier R., O'Reilly R.K.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 3. P. 1203.
4. *Rather R.A., Bhat M.A., Shalla A.H.* // Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2022. V. 3. P. 100202.
5. *Chen J., Wu J., Raffa P., Picchioni F., Koning C.E.* // Prog. Polym. Sci. 2022. V. 125. P. 101475.
6. *Bhavsar C., Momin M., Gharat S., Omri A.* // Expert Opin. Drug Delivery. 2017. V. 14. № 10. P. 1189.
7. *Thakur V.K., Thakur M.K.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2014. V. 2. № 12. P. 2637.
8. *Shanmugapriya A., Srividhya A., Ramya R., Sudha P.N.* // Int. J. Environ. Sci. 2011 V. 1. № 7. P. 2086.
9. *Фомина Е.К., Гринюк Е.В., Климовцова И.А., Кудрявский Д.Л., Федоренко А.А., Иванчиков Я.Д., Шуман Д.И., Сальникова И.А., Якименко О.В.* // Изв. нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2023. Т. 59. № 3. С. 216.
10. *Sadeghi M., Yarahmadi M.* // Afr. J. Biotechnol. 2011. V. 10. P. 12265.
11. *Davidenko N., Peniche C., Díaz J.M., San Roman J., Sastre R.* // Latin Am. Appl. Res. 2007. V. 37. № 4. P. 247.
12. *Ibrahim A.G., Sayed A.Z., El-Wahab H.A., Sayah M.M.* // Am. J. Polym. Sci. Technol. 2019. V. 5. № 2. P. 55.
13. *Mochalova A.E., Zaborshchikova N.V., Knyazev A.A., Smirnova L.A., Izvozchikova V.A., Medvedeva V.V., Semchikov Yu.D.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 9. P. 918.
14. *Кудышкин В.О., Аббарова З.М., Рашидова С.Ш.* // Хим. технол. 2019. Т. 20. № 2. С. 59.
15. *Zaborina O.E., Gasanov R.G., Peregudov A.S., Lozinsky V.I.* // Eur. Polym. J. 2014. V. 61. P. 226.
16. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
17. *Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М.* Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992.
18. *Sashiwa H., Yamamori N., Ichinose Y., Sunamoto J., Aiba S.* // Macromol. Biosci. 2003. V. 3. № 5. P. 231.
19. *Pestov A.V., Zhuravlev N.A., Yatluk Y.G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 7. P. 1154.
20. *Cartier N., Dormand A., Chanzy H.* // J. Biol. Macromol. 1990. V. 12. № 5. P. 289.

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. Н. Н. Шевченко<sup>а, \*</sup>, О. Д. Якобсон<sup>а</sup>, Е. М. Иванькова<sup>а</sup>, А. В. Селькин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

<sup>б</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, Россия

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

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 26.02.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Методами последовательной эмульсионной и затравочной эмульсионной полимеризации изготовлены монодисперсные полимерные частицы типа ядро–оболочка. Структура поверхностного слоя частиц изучена с помощью растровой электронной микроскопии. Установлено, что последовательная эмульсионная полимеризация позволяет получать частицы с наименьшими значениями дисперсии их диаметра. Введение метилметакрилата как на стадии синтеза ядер, так и в процессе формирования оболочки приводит к формированию сферических частиц с гладким поверхностным слоем. На основе таких частиц получены пленки с ярко выраженными свойствами фотонных кристаллов и исследованы их спектры брэгговского отражения в поляризованном свете.

DOI: 10.31857/S2308113924010043, EDN: NORIKM

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез полимерных монодисперсных частиц субмикронного размера на основе различных мономеров является интенсивно развивающейся областью химии высокомолекулярных соединений. Одно из интересных направлений применения таких полимерных частиц заключается в формировании на их основе периодических трехмерных структур, проявляющих свойства фотонных кристаллов (ФК) [1–3]. За последние 30 лет полимерные ФК были сформированы с использованием как сферических монодисперсных частиц, синтезированных на основе гомополимера (в основном либо полистирола, либо полиметилметакрилата), так и частиц более сложной структуры и морфологии [4–6]. Считается, что синтез частиц со структурой ядро–оболочка позволит сформировать бездефектные полимерные фотонные кристаллы большей площади [7]. Одними из первых работ в этой области были исследования команды Т. Ruhl, описывающие синтез частиц со структурой ядро–оболочка состава полистирол–полиметилметакрилат–полиэтилакрилат [8, 9]. Было показано, что состав оболочки оказывает существенное влияние как на процесс самоорганизации частиц в трехмерные упорядоченные частицы, так и на свойства получаемых ФК.

Интерес к синтезу частиц со структурой ядро–оболочка прежде всего связан с возможностью управления свойствами получаемых полимерных ФК. Например, на основе частиц ядро–оболочка могут быть сформированы фотонно-кристаллические мета-материалы, перспективные в качестве хемосенсоров, чувствительных к составу окружающей среды [10–16], датчиков давления, а также датчиков различных биологически активных соединений и т.д. [17–20]. Кроме того, фотонные кристаллы могут применяться в качестве газовых сенсоров [21–24]. Так, недавние работы [21, 22] показали, что полимерные ФК могут использоваться в качестве сенсора на ароматические молекулы – бензол, толуол, представляющие собой опасность как для окружающей среды, так и для здоровья человека. ФК на основе частиц кремнезема могут выступать в качестве датчиков на аммиак [23, 24]. Разработки в данной области перспективны, поскольку позволяют создавать эффективные и быстрые методы анализа при определении различных заболеваний.

Следует отметить, что синтез полимерных частиц со структурой ядро–оболочка представляет собой сложную и все еще исследуемую задачу [25, 26]. Нерешенными остаются вопросы понимания, как происходит процесс формирования частиц со структурой ядро–оболочка на основе

термодинамически несовместимых полимеров. Основными методами синтеза частиц ядро—оболочка остаются метод затравочной эмульсионной полимеризации и метод непрерывной последовательной эмульсионной полимеризации [13, 16, 27]. Как оказалось, в зависимости от используемого метода при одинаковом составе реакционной системы в процессе формирования оболочки могут образовываться частицы с гладкой и сферической формой оболочки, а также частицы, по своей форме напоминающие мяч для гольфа (в англоязычной литературе такие частицы называют “golf-ball like particle”) [28]. В основном в литературе описываются экспериментальные данные по изучению характеристик уже синтезированных частиц ядро—оболочка [29]. Такая тенденция вполне закономерна, поскольку исследовать как характеристики самих частиц ядро—оболочка, так и ФК на их основе представляет собой довольно трудоемкую и непростую задачу. В своей работе S. Schutzmann и соавторы [30] показали, что для полученных ФК-структур на основе частиц поли(стирол-(*co*-2-гидроксиэтилметакрилат)) применение метода оптической эллипсометрии позволяет экспериментально определить эффективный показатель преломления, оценить степень оптической анизотропии и величину пространственной модуляции показателя преломления, а также долю “пустот” (воздуха) в ФК. Аналогичные исследования представлены в работе M. Ahles [31] при исследовании полимерных ФК на основе частиц полистирол—полиэтилакрилат. Найдено, что эллипсометрический подход может надежно и воспроизводимо предоставить дополнительную информацию о пространственном профиле показателя преломления и о форме полимерных частиц. Кроме того, проведенные нами ранее исследования показали, что спектроскопия брэгговского отражения света представляет собой весьма эффективный метод неразрушающего контроля структурного совершенства полимерных ФК-пленок, изготовленных на основе монодисперсных полистирольных частиц [32, 33]. Следует отметить, что заметную роль в формировании опалоподобных ФК могут играть эффекты спекания (взаимопроникновения) полимерных частиц и деформации (понижения симметрии) кубической решетки. При этом появляется возможность контролируемого управления свойствами ФК [34–39].

Цель настоящей работы – сравнительное исследование методов последовательной эмульсионной и затравочной сополимеризации как способов формирования монодисперсных субмикронных частиц со структурой ядро/оболочка, в которых состав оболочки одинаков или отличается незначительно. Показано, что метод формирования частиц оказывает существенное влияние на форму их поверхностного слоя (гладкая и сферическая или “гольфоподобная”). Поверхность

синтезированных частиц ядро—оболочка исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), определяя при этом и размеры частиц.

Кроме того, в работе детально исследованы свойства ФК-структур путем измерения спектров брэгговского отражения в поляризованном свете. Продемонстрирована эффективная процедура теоретического анализа экспериментальных спектров на основе простых кинематических условий дифракции света внутри трехмерных ФК, учитывающих эффекты многоволновой дифракции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метакриловая кислота (МАК), метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА), диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), триметилпропантриметакрилат (ТМППМ) и стирол (все производства “Sigma-Aldrich”, Германия) очищали по стандартным методикам [19]. Инициатором служил водорастворимый персульфат калия ( $K_2S_2O_8$ ) (Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Санкт-Петербург), очищенный перекристаллизацией из воды. Тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) (“Sigma-Aldrich”, Германия) применяли без дополнительной очистки. Для приготовления растворов и проведения гетерофазной полимеризации использовали бидистиллированную воду (проводимость не более 0.12 мкСм/см (система деионизации “ВОДОЛЕЙ-М”, Россия). Растворы NaOH получали при растворении в бидистиллированной воде таблеток NaOH (“ч. д. а.”, Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Санкт-Петербург) после их предварительной отмывки от бикарбоната натрия ( $NaHCO_3$ ), отрицательно влияющего на полимеризационный процесс. Точную концентрацию растворов NaOH определяли методом кондуктометрического титрования стандартным раствором HCl. Готовые растворы NaOH использовали не более двух недель, поскольку при долгом хранении они поглощают  $CO_2$  из воздуха.

В опубликованных нами ранее работах [13, 25] было показано, что частицы на основе полистирола, полученные в присутствии метакриловой кислоты, характеризуются минимальными значениями дисперсии диаметра частиц. В связи с этим в данной работе при исследовании методов последовательной эмульсионной полимеризации и затравочной эмульсионной полимеризации были выбраны условия синтеза ядер, описанных в работе [13].

В реактор помещали прокипяченную и охлажденную в токе аргона бидистиллированную воду с растворенным в ней инициатором. При перемешивании приливали половину объема МАК и рассчитанное количество раствора NaOH. Далее



в систему добавляли смесь, содержащую стирол, ММА и оставшуюся часть МАК. После этого определяли pH среды и при помощи водяной бани устанавливали необходимую температуру. Процесс полимеризации проводили в течение 2 ч, поддерживая температуру в реакторе постоянной.

Формирование оболочки, содержащей звенья БА, осуществляли непрерывным способом сразу же после синтеза ядра. Для этого в реакционную систему на последней стадии полимеризации ядра вводили смесь (50 мас. % по отношению к ядру), содержащую ММА, БА и 0.5 мас. % сшивающего агента ДМЭГ (или ТМПТМ), а также дополнительное количество водного раствора инициатора  $K_2S_2O_8$ . Полимеризацию проводили в течение еще 2 ч. После охлаждения полученной полимерной дисперсии до комнатной температуры обратный холодильник заменяли на прямой, присоединяли парогенератор и отгоняли "следы" не прореагировавшего с водяным паром мономера. От водорастворимых примесей полимерную дисперсию очищали трехкратным последовательным центрифугированием и редиспергированием частиц в бидистиллированной воде (центрифуга "Centrifuge 5804", Eppendorf, Германия).

Процесс формирования оболочки, содержащей звенья БА, осуществляли методом затравочной полимеризации в две стадии. На первой стадии методом, описанным ранее, формировали ядра П(стирол-МАК). Далее очищенную дисперсию ядер частиц (5 мас. %) помещали в реактор и нагревали на водяной бане. После выдерживания дисперсии частиц в течение 30 мин добавляли смесь мономеров, образующих оболочку. Через 30 мин набухания частиц ядер мономерами, формирующими оболочку, вводили окислительно-восстановительную иницирующую систему  $K_2S_2O_8$ : ТМЭД (при температуре  $90^\circ C$  ТМЭД в реакционную систему не добавляли). Состав мономеров и условия сополимеризации приведены в табл. 1.

Реакционную смесь выдерживали при нагревании не более 15 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. После проведения процесса полимеризации непрореагировавшие мономеры удаляли при пониженном давлении (вакуумный роторный испаритель "Laborota 4011", Heidolph, Германия). Полимерную дисперсию частиц очищали от водорастворимых олигомеров трехкратными последовательными циклами центрифугирование-редиспергирование в бидистиллированной воде (центрифуга "Centrifuge 5804", Eppendorf, Германия).

Размер частиц и морфологию их поверхности оценивали с помощью РЭМ (микроскоп "SUPRA 55 VP", Германия). Измерения гидродинамического диаметра частиц методом динамического

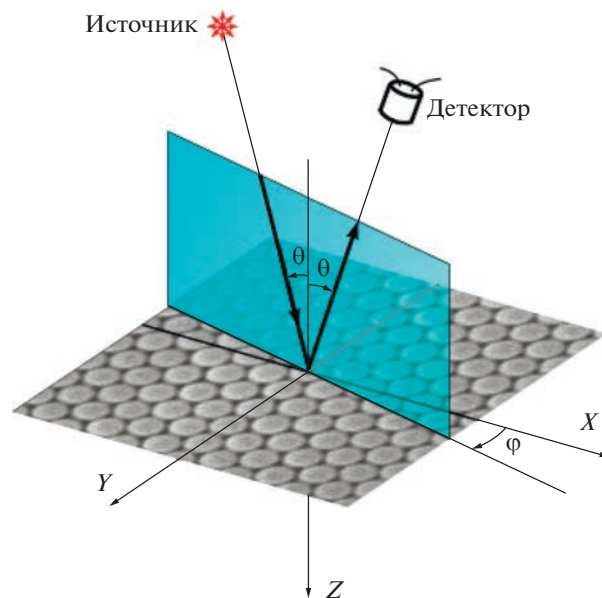
светорассеяния (ДСР) и их  $\zeta$ -потенциала в  $10^{-2}$  М водном растворе NaCl проводили на анализаторе "Zetasizer Nano-ZS" (Malvern, Великобритания).

На основе синтезированных композитных частиц были получены пленки, проявляющие свойства ФК. Для этого разбавленную водную дисперсию частиц со структурой ядро-оболочка наносили на предварительно очищенную стеклянную подложку и медленно высушивали на воздухе. Для каждого типа частиц ядро-оболочка было получено несколько пленок, предназначенных для дальнейших оптических исследований.

Измерения спектров брэгговской дифракции выполняли на оптической установке, собранной на базе мини-спектрометра "HAMAMATSU S10083CA" (Япония). Спектры брэгговского отражения снимали в s-поляризациях падающего и отраженного света (ss-конфигурация) при разных углах падения. Источником света при измерении спектров служила галогенная лампа накаливания. Подобная методика эксперимента описана в работах [32, 33].

Анализируя возможную неоднородность оптических свойств пленок в пределах их отражающих поверхностей, предварительно спектры регистрировали от разных поверхностных областей размером около  $2 \times 2$  мм<sup>2</sup> для каждой пленки. Всего на каждом образце было выделено порядка 30 точек, на которые фокусировалась нить лампы накаливания в пятно, максимальный поперечный размер которого не превышал 0.4 мм. При этом фиксировались области, в пределах которых спектры представлялись наиболее качественными с точки зрения дальнейших более детальных измерений.

Ниже схематически изображена геометрия отражения света от опалоподобного ФК.





**Таблица 1.** Условия получения композитных частиц со структурой ядро–оболочка и их характеристики

Опыт №	Соотношение компонентов реакционной смеси, мас. %				$D^*$ , нм	$D$	$\zeta$ , мВ $10^{-2}$ М, NaCl
	ядро		оболочка				
	М/Н <sub>2</sub> О мас. %	$T$ , °С	(ММА + БА)/ядро	сшиватель/М <sub>оболоч.</sub> мас. %			
ФН1	(стирол + ММА + МАК) – 5.5	75	0.75 : 0.25	0.5 – ДМЭГ	320	0.03	–77
ФН2	(стирол + ММА + МАК) – 5.5	75	0.5 : 0.5	0.5 – ДМЭГ	310	0.05	–86
ФН3	(стирол + ММА + МАК) – 5.5	75	0.5 : 0.5	0.5 – ТМПТМ	230	0.03	–85
ФН4	(стирол + МАК) – 5.4	50	0.5 : 0.5	0.5 – ДМЭГ	310	0.06	–80
ФН5**	(стирол + МАК) – 5.4	50	0.5 : 0.5	0.5 – ДМЭГ	315	0.14	–73
ФН6**	(стирол + МАК) – 5.4	90	0.5 : 0.5	0.5 – ТМПТМ	320	0.08	–71

Примечание.  $T$  – температура полимеризации. М – мономеры.  $D$  – дисперсность. Состав мономерной фазы: инициатор – 2.4 мас. % к М при формировании частиц ядра и 1.2 мас. % к М при формировании оболочки. Мономеры ядра: стирол, МАК, ММА. Мономеры оболочки: ММА БА, ДМЭГ (или ТМПТМ).

\* Определено методом ДСР.

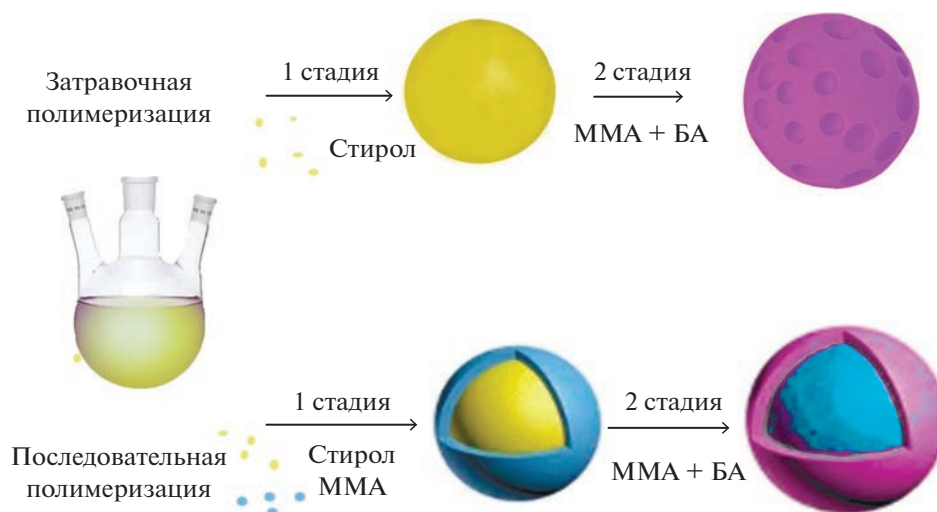
\*\* Полимерные частицы ядро–оболочка получены в процессе затравочной эмульсионной полимеризации (характеристика затравочных частиц ядра:  $D = 262$  нм,  $D = 0.028$ ).

Плоскость  $XU$  совпадает с латеральной (отражающей) плоскостью (111) поверхности образца. Азимут  $\phi$  плоскости падения (содержащей падающий и отраженный лучи) отсчитывается от плоскости  $XZ$ , перпендикулярной наклонным плоскостям (11–1) и (002) кристалла,  $\theta$  – угол падения–отражения. В рисунок включена также микрофотограмма (полученная с помощью РЭМ) фрагмента поверхности образца, поясняющая, каким образом поверхностные глобулы полимера расположены относительно осей  $X$  и  $Y$ .

Изменение угла  $\phi$  в эксперименте осуществляли путем поворота образца пленки ФК вокруг нормали к поверхности, т.е. вокруг оси  $Z$ . Направление распространения падающего (отраженного) света задавалось устанавливаемым с помощью гониометра углом падения (отражения)  $\theta$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез монодисперсных полимерных частиц ядро–оболочка осуществляли двумя методами.



Сначала был применен метод последовательной эмульсионной полимеризации.

На первом этапе синтеза были сформированы затравочные ядра на основе сополимера сти-

рола с метилметакрилатом и метакриловой кислотой (см. табл. 1), а также на основе только сополимера стирола с метакриловой кислотой. В ходе эксперимента варьировали температуру формирования затравочных ядер. Кроме того, в условиях опытов ФН1, ФН2 и ФН3 в процессе формирования ядер дополнительно вводили в смесь сомономеров 30 мас. % метилметакрилата (табл. 1). В условиях эксперимента опыта ФН4 в реакционную систему не вводили метилметакрилат, и синтез вели при температуре 90°C. Все соотношения сомономеров и условия проведения процесса были подобраны таким образом, что к моменту окончания стадии формирования затравочных ядер частиц их размер был сопоставим и составлял по данным ДСР 190–200 нм.

На второй стадии метода последовательной эмульсионной полимеризации формировали оболочку. Оказалось, что соотношение массы мономеров оболочки к ядру, равное 0.75 : 0.25, приводит лишь к незначительному увеличению диаметра частиц ядро–оболочка (табл. 1, опыт ФН1). При введении в качестве сшивающего агента триметилпропантриметакрилата закономерно уменьшается размер формируемых частиц ядро–оболочка, поскольку в данном случае формируется оболочка с более плотной упаковкой полимерных цепей. Исследование структуры поверхностного слоя синтезированных частиц ядро–оболочка было проведено методом РЭМ (рис. 1). Показано, что в условиях опыта ФН2 формируются частицы ядро–оболочка с минимальными значениями дисперсии диаметра частиц (рис. 1а, 1б).

Введение в качестве сшивающего агента триметилпропантриметакрилата привело к незначительному искажению сферичности частиц ядро/оболочка (рис. 1г), что также отразилось на их самоорганизации в трехмерные структуры. Как видно на микрофотографиях, для образца пленки на основе частиц ФН3 характерно большее количество дефектов по сравнению с пленкой на основе частиц ФН2 (рис. 1в). Следует отметить, что проведение процесса формирования частиц ядро–оболочка методом последовательной эмульсионной полимеризации в условиях, когда на первой стадии формирования ядра в реакционную систему не вводили метилметакрилат, привело к тому, что на второй стадии в процессе формирования оболочки образовались частицы с диаметром существенно ниже, чем диаметр частиц ядра (рис. 1д, 1е). Это свидетельствует о том, что на второй стадии идет образование “бисерного” полимера, состоящего из мономеров оболочки. Таким образом, в условиях опыта ФН4 при сополимеризации термодинамически несовместимых полимеров (когда мономеры второй

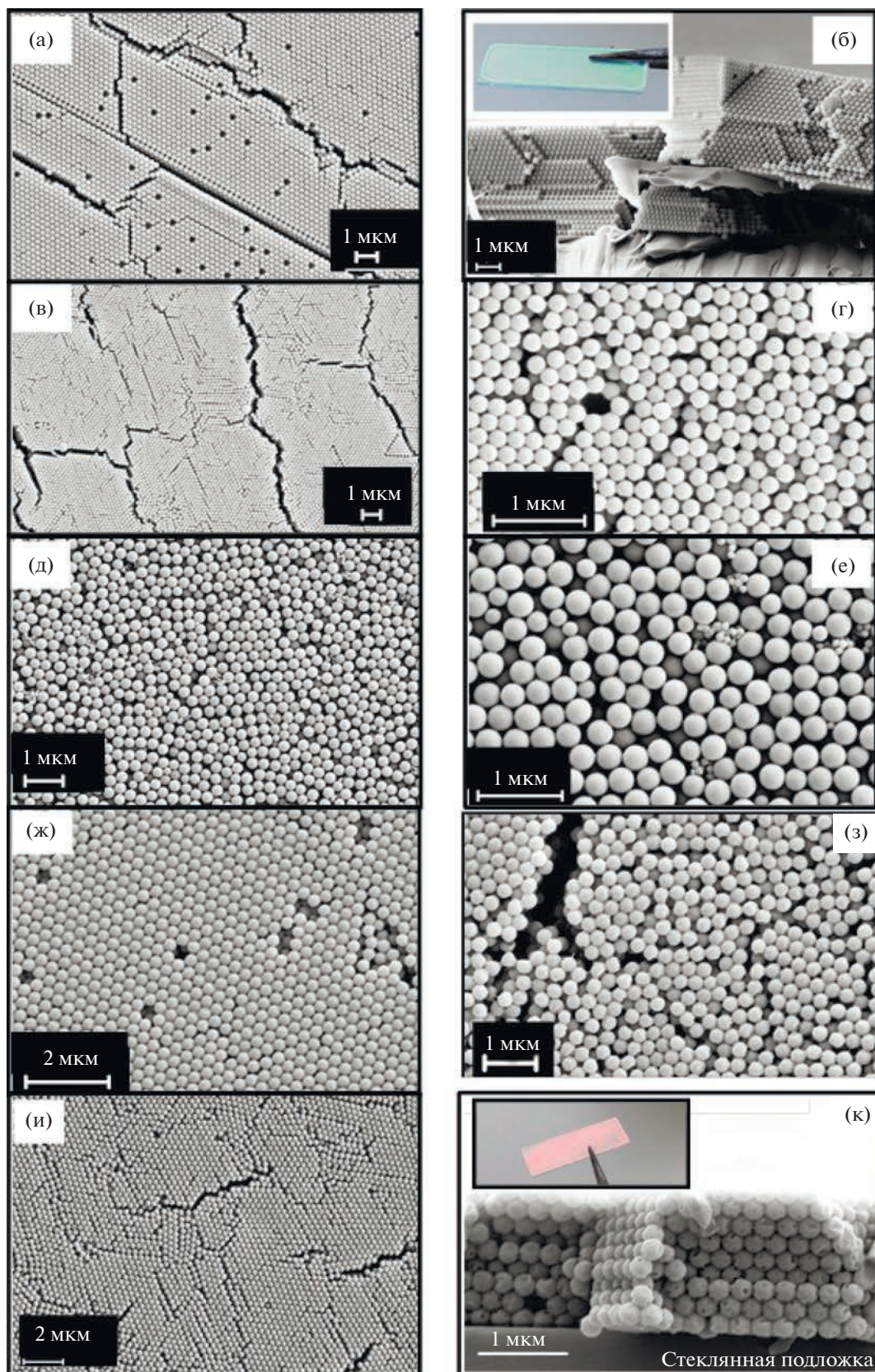
стадии добавлены в достаточном количестве) образующиеся полимерные цепи полиметилметакрилата предпочтительно образуют отдельную фазу частиц вместо того, чтобы полимеризоваться на поверхности затравочных ядер. Заметим, что в процессе последовательной эмульсионной полимеризации формируются либо сферические частицы ядро–оболочка с гладким поверхностным слоем, либо частицы ядро–оболочка, у поверхностного слоя которых незначительно пропадает сферичность. Напротив, при проведении полимеризации частиц методом затравочной эмульсионной полимеризации формируются частицы ядро–оболочка, поверхностный слой которых напоминает “мяч для гольфа” (рис. 1ж–1к). Введение в процессе полимеризации оболочки более разветвленного сшивающего агента триметилпропантриметакрилата приводит к тому, что “гольфоподобная” структура поверхностного слоя частиц ядро–оболочка становится более отчетливой. Несмотря на то, что как в условиях опыта ФН5, так и в условиях опыта ФН6 были получены частицы с “гольфоподобной” структурой поверхностного слоя, из данных РЭМ следует, что такие частицы способны к самосборке в трехмерно-упорядоченные структуры (рис. 1ж, 1и, 1к).

Исследование спектров брэгговского отражения света от образцов ФК полимерных пленок, полученных на основе синтезированных частиц ядро–оболочка, показало, что наиболее совершенными в смысле проявления трехмерной кристаллической структуры оказались образцы пленок ФК на основе частиц опыта ФН2. Следует отметить, что из водной дисперсии каждого типа частиц ядро–оболочка были сформированы тонкие пленки в количестве от 5 до 10 штук. При этом только в серии пленок на основе частиц опыта ФН2 практически не наблюдаются (или фиксируются весьма незначительные) изменения в спектрах разных пленок, входящих в серию. Заметим, что для этой же серии пленок характерна наиболее высокая оптическая однородность вдоль поверхности.

В случае пленок на основе частиц ФН4, для которых в спектрах отражения регистрируется минимальный эффект брэгговской дифракции, воспроизводимость качества спектров от образца к образцу оказалась самой низкой.

В этой связи важно также подчеркнуть, что численные значения структурных параметров (прежде всего фотонно-кристаллических периодов) оказываются слабо зависящими от расположения точек измерений на поверхности конкретной пленки, хотя качество самих спектров (ширина и интенсивность брэгговских пиков) могут сильно зависеть от точки наблюдения.





**Рис. 1.** Изображения РЭМ пленок на основе частиц ядро–оболочка: опыты ФН2 (а, б), ФН3 (в, г), ФН4 (д, е), ФН5 (ж, з) и ФН6 (и, к). На вставке – фотографии образцов ФН2 и ФН6. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

На рис. 2 изображены измеренные спектры брэгговской дифракции света от ФК на основе частиц опыта ФН2 в *ss*-конфигурации зеркального отражения, полученные при трех углах падения  $\theta = 15^\circ, 35^\circ, 55^\circ$  в азимутальной ориентации образца  $\varphi = 0^\circ$ .

Из экспериментальных данных следует, что с ростом  $\theta$  происходит коротковолновое смещение пиков отражения, а также появляется ярко выраженный дублет в полосе отражения при углах падения в интервале  $50^\circ < \theta < 60^\circ$ . Кроме этого, длинноволновые по отношению к пикам области спектров характеризуются присутствием интерференционной (типа интерференции Фабри-Перо) осциллирующей структуры. Что касается провала в дублетной полосе отражения при угле падения  $55^\circ$  (кривая 1), то при увеличении  $\theta$  он смещается в длинноволновую сторону спектра.

Если при фиксированном угле падения вращать образец вокруг нормали к поверхности (ось *Z*), т.е. менять азимутальный угол  $\varphi$ , то положение провала также смещается в пределах полосы отражения. При этом существует некоторое предельное значение  $\varphi$ , при котором достигается самое длинноволновое положение провала. Как было установлено ранее [32, 33], такое предельное  $\varphi$  соответствует ориентации ФК-образца, при которой наклонные кристаллические плоскости (11–1) и (002) перпендикулярны плоскости падения (*XZ*, см. выше), т.е., когда  $\varphi = 0^\circ$ . Это обстоятельство позволяет, вообще говоря, на основании азимутального поведения спектра брэгговского отражения устанавливать необходимую ориентацию образца, не прибегая к диагностике с использованием РЭМ.

Измеренные зависимости от угла падения  $\theta$  – спектральных особенностей полос брэгговского отражения для образца на основе частиц ФН2 приведены на рис. 3.

Кривая 1 (точки 1) описывает спектральное положение максимума полосы при азимуте  $\varphi = 0^\circ$ . Аномальное поведение кривой вблизи угла падения  $\theta$ .  $\theta_* \approx 55^\circ$  связано с тем, что при этом угле выравниваются максимальные значения длинноволнового и коротковолнового пиков дублетной полосы: при  $\theta < \theta_*$  более интенсивным является коротковолновый пик, а при  $\theta > \theta_*$  – наоборот.

Экспериментальная кривая 2 построена на основании измерений спектрального положения провала в дублетной полосе в зависимости от угла падения.

Переходя к количественной обработке представленных на рис. 3 результатов измерений, отметим, что в первом приближении основные наблюдаемые угловые зависимости можно

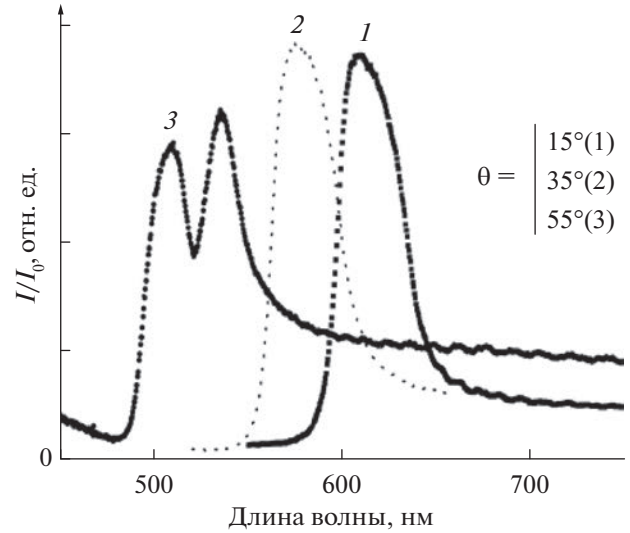


Рис. 2. Спектры брэгговского отражения *ss*-поляризованного света от ФК-пленки на основе частиц опыта ФН2 при угле падения  $\theta = 15^\circ$  (1),  $35^\circ$  (2) и  $55^\circ$  (3) (азимутальная ориентация образца  $\varphi = 0^\circ$ ).

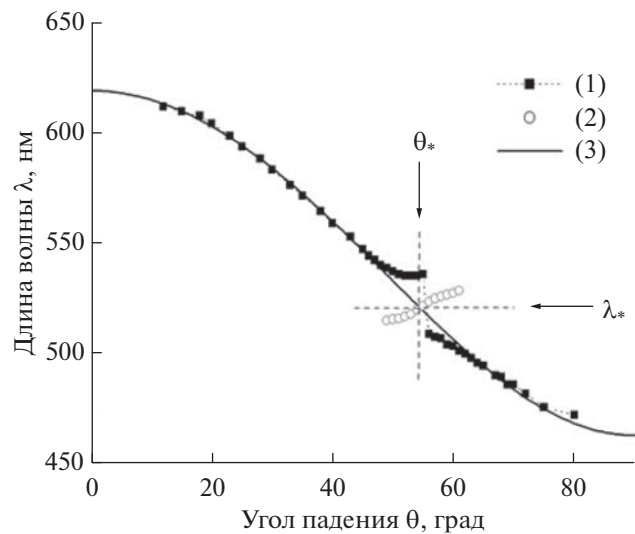


Рис. 3. Спектральные положения особенностей брэгговского отражения света от ФК-пленки на основе частиц ФН2 в зависимости от угла падения  $\theta$  (*ss*-поляризация света): экспериментальные зависимости 1 и 2 – положения пиков и провалов соответственно, кривая 3 – расчет по формуле (1).

интерпретировать в рамках кинематического подхода [32, 33]. Так, спектральное положение максимума  $\lambda_{111}$  полосы брэгговского отражения света на плоскостях (111) достаточно хорошо аппроксимируется зависимостью

$$\lambda_{111} = \sqrt{8/3} a_{00} n \sqrt{\epsilon_0 - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

выражающей собой модификацию закона Брэгга применительно к опалоподобной структуре.



В выражении (1) параметр  $\varepsilon_0$  представляет собой среднюю диэлектрическую проницаемость ФК,  $a_{00}$  – минимальное расстояние между центрами глобул в плоскости поверхности образца, а  $\eta$  – коэффициент одноосной деформации образца вдоль направления [111], перпендикулярного плоскости поверхности. Коэффициент  $\eta$  определяется как отношение соответствующего межплоскостного расстояния в деформированной решетке к межплоскостному расстоянию в идеальной кубической (недеформированной) структуре и по своему смыслу характеризует механохромные (mechanochromic [20]) свойства опалоподобного ФК. Значение  $\eta = 1$  относится к недеформированной решетке, случай  $\eta < 1$  описывает ситуацию, когда кубическая решетка сжата вдоль направления [111].

В результате подгонки (методом наименьших квадратов) теоретической зависимости, задаваемой соотношением (1), к экспериментальным данным рис. 3 (кривая 1) получаем сплошную кривую 3, при значениях параметров  $a_{00}\eta = 253$  нм и  $\varepsilon_0 = 2.26$ . С другой стороны, точка пересечения ( $\lambda_*$ ,  $\theta_*$ ) угловых зависимостей 2 и 3, представленных на рис. 3 при азимутальной ориентации  $\varphi = 0^\circ$ , дается (согласно работе [32]) выражением

$$\lambda_* = \frac{4\sqrt{3}a_{00}}{4 - \eta^{-2}} \sin \theta_* \quad (2)$$

Последнее соотношение следует из резонансного условия многоволновой дифракции света одновременно на двух системах плоскостей: латеральных (111) и наклонных (11-1) по отношению к ним [32, 33]. Тогда, подставляя в выражение (2) измеренные значения  $\lambda_* = 520$  нм и  $\theta_* = 54.5^\circ$  и зная приведенное выше произведение  $a_{00}\eta$ , находим по отдельности численные значения как  $a_{00} = 265.9$  нм, так и  $\eta = 0.946$ .

Еще один из немаловажных параметров, характеризующих исследованную пленку, а именно ее толщина  $d$ , может быть оценен из измерения периода осцилляций в спектре отражения, которые наблюдаются в длинноволновой области (в районе 700 нм на рис. 2), достаточно удаленной от брэгговского пика. Используя стандартную формулу Эйри, имеем  $d = 12.7$  мкм. Тогда, зная толщину пленки и значение  $a_{00}\eta$ , находим число монослоев  $N_{\text{сл}}$  микроглобул, укладываемых в пределах толщины пленки ( $N_{\text{сл}} = 63$ ).

Анализ данных РЭМ для пленки на основе частиц ФН2 позволяет установить среднее латеральное расстояние  $\langle a_{00} \rangle$  между ближайшими глобулами на поверхности образца. В результате усреднения по нескольким разным направлениям вдоль выбранных поверхностных цепочек частиц получаем значение  $\langle a_{00} \rangle = 263.3$  нм. С другой

стороны, теоретический расчет, выполненный на основе анализа оптических спектров в рамках выше описанной модели [32], дает, как отмечено выше, для той же пленки значение  $a_{00} = 265.9$  нм. Иными словами, погрешность определения параметра  $a_{00}$  двумя разными методами оказывается в пределах, не превышающих 1.5%.

Этот результат надежно подтверждает справедливость использованной процедуры теоретического описания спектров брэгговского отражения, свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве образцов, изготовленных на основе частиц серии ФН2 и позволяет рассматривать такие образцы в качестве уникальных модельных объектов для дальнейших теоретических исследований взаимодействия света с решеткой трехмерных ФК.

Степень структурного совершенства исследуемых пленок как объектов с трехмерной ФК структурой может качественно оцениваться по глубине и резкости провала в дублетной полосе (наблюдаемой при достаточно больших углах падения внешнего света). Поскольку формирование такого провала является следствием многоволновой дифракции света внутри трехмерного ФК одновременно на разных системах (двух и более) кристаллических плоскостях (см. также работу [33]), в такой ситуации речь идет фактически о проявлении трехмерных кристаллических свойств пленок.

На рис. 4 представлены измеренные спектры ФК на основе частиц опытов ФН3, ФН4, ФН5 и ФН6 для нескольких углов падения  $\theta$  (по три разных угла на каждый образец), которые позволяют отследить принципиальные тенденции изменения формы спектров с изменением  $\theta$ .

Из данных рис. 4 следует, что спектры демонстрируют основную наблюдаемую закономерность в их поведении, связанную с изменением угла падения  $\theta$ . А именно, регистрируемые интенсивные полосы отражения смещаются в коротковолновую сторону по мере увеличения  $\theta$ , что согласуется с угловой зависимостью (1). В связи с этим можно утверждать, что для всех обсуждаемых образцов мы имеем дело с эффектом брэгговской дифракции в направлении зеркального отражения света. Кроме того, наблюдаются существенные различия в форме и спектральной ширине полос. Так, заметно выраженный провал (дублетная структура) в полосе отражения (который является главным признаком трехмерной пространственной периодичности пленки) зарегистрирован в спектрах образцов частиц ФН3 и ФН6. В случае образца на основе частиц ФН5 фиксируется менее выраженная дублетная форма полосы, а для пленки на основе частиц ФН4 можно говорить лишь о намеке на дублетность,



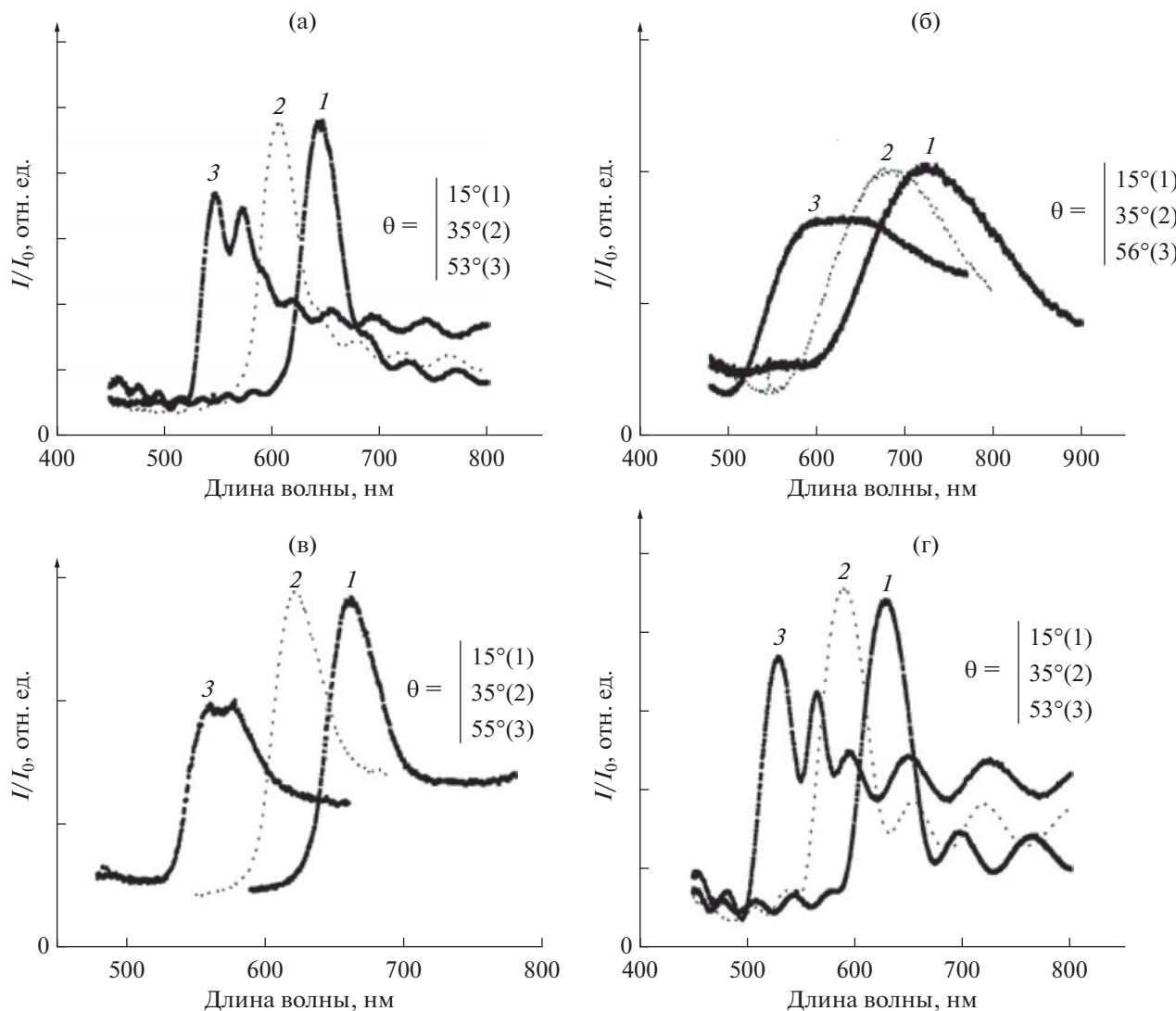


Рис. 4. Спектры брэгговского отражения света от ФК-пленки на основе частиц ФН3 (а), ФН4 (б), ФН5 (в) и ФН6 (г).  $\theta = 15^\circ$  (1),  $35^\circ$  (2),  $53^\circ$  (а, г),  $56^\circ$  (б) и  $55^\circ$  (в) (3).

проявляющемся в наличии плато в максимуме полосы отражения при  $\theta_* = 56^\circ$ .

Теоретическая обработка спектров, изображенных на рис. 4, выполнялась в рамках процедуры, изложенной выше. В табл. 2 представлены численные значения (полученные в результате такой обработки) параметров всех исследованных образцов.

Показано, что, как правило, в пленках присутствует определенная степень одноосной (вдоль нормали к поверхности) деформации, выражаемая отличием от единицы коэффициента  $\eta$ . В тех ситуациях, когда дублетная структура полос не регистрируется, возможность измерения деформационного параметра  $\eta$  отсутствует. Чтобы оценить значение среднего минимального расстояния  $a_{00}$  между центрами полимерных глобул,

Таблица 2. Значения оптических и структурных параметров исследованных полимерных ФК

Образец ФК	$a_{00}$ , нм	$\epsilon_0$	$\eta$	$d$ , мкм	$N_{\text{сл}}$
ФН2	265.9	2.27	0.946	12.7	63
ФН3	195.3	2.658	0.94	5.52	38
ФН5	283.7	2.339	0.948	—	—
ФН6	284.3	2.253	0.916	2.59	13

в таких ситуациях в качестве грубой оценки использовали приемлемое усредненное (по совокупности большого числа образцов) значение  $\eta \approx 0.94$ . Толщина  $d$  пленки и число  $N_{\text{сл}}$  монослоев могут быть оценены, если в спектрах в длинноволновой области регистрируется интерференционная структура.

Исследования спектров брегговского отражения позволяют оценить степень совершенства формируемых фотонно-кристаллических структур. Из литературы известно, что трехмерно-упорядоченные пленки с минимальным количеством дефектов могут быть сформированы только на основе полимерных частиц с минимальной дисперсией по диаметру. Однако распределение частиц по размерам не является достаточным условием формирования совершенных пленок ФК. Существенным условием также является формирование у частиц поверхностного слоя, обеспечивающего образование периодических коллоидных структур еще в водной дисперсионной среде. В работе показано, что на основе частиц ядро-оболочка, полученных методом последовательной эмульсионной полимеризации (частицы опыта ФН2), возможно воспроизводимое формирование трехмерно-упорядоченных пленок, в которых ориентация частиц в соседних доменах сохраняется (рис. 1а). На основе таких частиц ядро-оболочка могут быть изготовлены совершенные трехмерные ФК толщиной до 63 монослоев.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что монодисперсные полимерные частицы со структурой ядро-оболочка могут быть получены методами последовательной эмульсионной и затравочной эмульсионной полимеризации. При этом наименьшими значениями дисперсии диаметра характеризуются частицы, синтезированные методом последовательной эмульсионной полимеризации. Введение метилметакрилата как на стадии синтеза ядер, так и в процессе формирования оболочки приводит к формированию сферических частиц с гладкой формой поверхностного слоя.

Выполненные в работе исследования спектров брегговской дифракции света от полимерных пленок, полученных путем самоорганизации синтезированных частиц, позволили оценить степень совершенства получаемых фотонных кристаллов. На основе комплекса спектрально-поляризационных измерений пленочных образцов установлено, что наиболее совершенные трехмерные кристаллические решетки формируются в процессе седиментации на подложку исходных частиц ФН2 со структурой ядро-оболочка, изготовленных методом последовательной эмульсионной полимеризации.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kazuaki S.* // Opt. Rev. 1999. V. 6. № 5. P. 381.
2. *Park J.-G., Benjamin R.W., Magkiriadou S., Magkiriadou S., Kodger T., Kim S.-H., Kim Y.-S., Manoharan V.N.* // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. № 1. P. 253.
3. *Iffjen I.H., Omonmhenle S.I.* // Biomed. Mater. Devices. 2023.
4. *Yazhgur P., Aubry G. J., Froufe-Pérez L.S., Schef-fold F.* // Opt. Express. 2021. V. 29. № 10. P. 14367.
5. *Ohnuki R., Takeoka Y., Yoshioka S.* // ACS Appl. Nano Mater. 2023. V.6. № 14. 13137.
6. *Shevchenko N.N., Shabsel's B.M., Iurasova D.I., Skurkis Yu.O.* // Polymer Science C. 2022. V. 64. № 2. P. 245.
7. *Li H., Wu P., Zhao G., Guo J., Wang C.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 584. P. 145.
8. *Ruhl T., Spahn P., Hellmann G.* // Polymer. 2003. V. 44. № 25. P. 7625.
9. *Viel B., Ruhl T., Hellmann G.* // Chemistry of Materials. 2007. V. 19. № 23. P. 5673.
10. *Demirörs A.F., Poloni E., Chiesa M., Bargardi F.L.* // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 4397.
11. *Shevchenko N., Pankova G., Laishevskina S., Iakobson O., Koshkin A., Shabsels B.* // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2019. V. 562. P. 310.
12. *Shevchenko N.N., Shabsels B.M., Men'shikova A.Yu., Pankova G.A., Smyslov R.Y., Saprykina N.N., Sel'kin A.V., Ukleev T.A.* // Nanotechnol. Russ. 2012. V. 7. № 3–4. P. 188.
13. *Iakobson O., Ivan'kova E., Shevchenko N.* // Langmuir. 2023. V. 39. № 28. P. 9952.
14. *Takeoka Y.* // J. Mat. Chem. C. 2013. V. 1. № 38. P. 6059.
15. *Shevchenko N., Pankova G., Shabsel's B., Baigildin V., Khoshkin A., Ukleev T., Sel'kin A.* // J. Dispersion Sci. Technol. 2018. V. 39. P. 1.
16. *Lü T., Xu M., Chen J., Qi D., Zhao* // Langmuir. 2023. V. 39. № 44. P. 15808.
17. *Finlayson C.E., Rosetta G., Tomes J.J.* // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 10. P. 4888.
18. *Rosetta G., Matthew G., Tomes J.J., Butters M., Jens P., Hartmann F., Gallei M., Finlayson C.E.* // Molecules. 2022. V. 27. № 12. P. 3774.
19. *Rosetta G., Tomes J.J., Butters M., Gunn M., Finlayson C.E., High-Angle* // Crystals. 2023. V. 13. № 4. P. 622.
20. *Wei B., Hu. Y., Yang D., Huang S.* // Adv. Sensor Res. 2023. V 2. № 7. P. 2200078.
21. *Emami H., Alidadi M., Ebnali-Heidari A., Ebnali-Heidari M.* // Optik. 2016. V. 127. № 5. P. 2461.
22. *Goyal A.K., Dutta H.S., Pal S.* // J. Phys. D. 2017. V. 50. № 20. P. 203001.
23. *Kuchyanov A.S., Chubakov P.A., Plekhanov A.I.* // Optic. Comm. 2015. V. 351. P. 109.
24. *Kuchyanov A.S., Sorokin V.A., Chubakov P.A., Mikerin S.L.* // Opt. Instrument. Proc. 2022. V. 58. P. 36.

25. *Men'shikova A. Yu., Bilibin A. Yu., Shevchenko N.N., Shabsel's B.M., Evseeva T.G., Bazhenova A.G., Sel'kin A.V.* // *Polymer Science A.* 2006. V. 48. № 9. P. 910.
26. *Wang F., Luo Y., Li B.-G., Zhu S.* // *Macromolecules*, 2015. V. 48. № 5. P. 1313.
27. *Iakobson O.D., Ivan'kova E.M., Vaganov G.V., Krasnopeeva E.L., Shevchenko N.N.* // *Polymer Science B.* 2023. V. 65. № 4. P. 457.
28. *Kim S.H., Son W.K., Kim Y.J., Kang E.-G., Kim D.-W., Park C.W., Kim W.-G., Kim H.-J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 3. P. 595.
29. *Shahsavari M.R., Namjoo A., Mohammadian H., Saadat Y., Hosseinzadeh S., Abdolbaghi S.* // *Colloid J.* 2016. V. 78. № 3. P. 415.
30. *Schutzmann S., Prosposito P., Casalboni M., Venditti I., Russo M.V.* // *Phys. Status Solidi (c)*. 2008. V. 5. № 5. P. 1403.
31. *Ahles M., Ruhl T., Hellmann G.P., Winkler H., Schmechel R., von Seggern H.* // *Optics Communications*. 2005. V. 246, № 1–3. P. 1.
32. *Ukleev T.A., Yurasova D.I., Shevchenko N.N., Sel'kin A.V.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 769. P. 012051.
33. *Ukleev T.A., Shevchenko N.N., Iurasova D.I., Sel'kin A.V.* // *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. № 5. P. 916.
34. *Sinitskii A.S., Khokhlov P.E., Abramova V.V., Laptinskaya T.V., Tretyakov Yu.D.* // *Mendeleev Commun.* V. 17. № 1. P. 4.
35. *Florescu M., Torquato S., Steinhardt P.J.* // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2009. V. 106. № 49. P. 20658.
36. *Schertel L., Siedentop L., Meijer J.-M., Keim P., Aegerter C.M., Aubry G.J., Maret G.* // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. № 15. P. 1900442.
37. *Woldeyohannes M., John S.* // *J. Opt. B.* 2003. V. 5. № 2. P. R43.
38. *Baryshev A.V., Kosobukin V.A., Samusev K.B., Usvyat D.E., Limonov M.F.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 20. P. 205118.
39. *Calisteo-López J.F., Ibisate M., Sapienza R., Froufe-Pérez L.S., López Á.B.C.* // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. № 1. P. 30.

## ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРИЦИНА ИЗ КОКОНОВ ШЕЛКОПРЯДА *Bombyx mori*, ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ДОБАВКА НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ САХАРНОГО ДИАБЕТА

© 2024 г. А. А. Сарымсаков<sup>а</sup>, С. С. Ярматов<sup>а</sup>, Х. Э. Юнусов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и физики полимеров Академии наук  
Республики Узбекистан

100128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 7, Узбекистан

\*e-mail: haydar-yunusov@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

На основе серицина, выделенного из коконов шелкопряда *Bombyx mori*, получена биологически активная добавка для профилактики сахарного диабета. Посредством гидролиза нитей шелкопряда *Bombyx mori* в водной среде при температуре 110°C и давлении 0.143 МПа в течение 24 ч выделен раствор серицина. Методом выпарки фильтрата в роторном испарителе получен порошок чистого серицина с молекулярной массой  $72 \times 10^3$  и выходом 29.8%. Последующим повторным гидролизом порошка чистого серицина с указанной молекулярной массой в водной среде при температуре 130°C и давлении 2.8 МПа в течение 120 мин выделен порошок серицина с молекулярной массой  $(5-6) \times 10^3$ , содержащий свободные аминокислоты, с выходом 18.6%. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, вискозиметрии и ИК-Фурье-спектроскопии определены аминокислотный состав, молекулярная масса и функциональные группы серицина. Образцы серицина с различной молекулярной массы испытаны на крысах с алиментарной гипергликемией. При введении серицина, содержащего свободные аминокислоты с молекулярной массой  $(5-6) \times 10^3$ , в дозе 65 мг/кг два раза в день отмечено снижение уровня сахара в крови крыс на 159.5% через 30 дней по сравнению с контрольной группой.

DOI: 10.31857/S2308113924010057, EDN: NOMXKN

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в мире более 500 млн человек страдают сахарным диабетом: из них более 425 млн, т.е. фактически каждый шестнадцатый взрослый в мире, страдает сахарным диабетом второго типа [1, 2]. По прогнозам ученых к 2025 г. только в Китае будут диагностированы 30 миллионов случаев сахарного диабета [3].

Разработка специальных биологически активных добавок (БАД) различной функциональной направленности для профилактики и комплексного лечения распространенных заболеваний, в том числе диабета, является одной из актуальных проблем развития современной химии, фармакологии и медицины [4–6].

В настоящее время число сахароснижающих синтетических препаратов достаточно велико [7]. К ним относятся производные сульфонилмочевины, бигуаниды, производные тиазолидинона, ингибиторы дипептидилпептидазы, инкретины, метформины и другие [8]. Эти препараты

синтетического происхождения получают посредством химического синтеза, и они при длительном приеме могут оказывать отрицательное действие на здоровые органы больных сахарным диабетом второго типа [9].

В настоящее время БАД занимают промежуточное положение между лекарственными препаратами и продуктами питания. Сегодня БАД можно рассматривать как реальные средства для профилактики, лечения и химиопрофилактики рака, атеросклероза, сердечно-сосудистых заболеваний, сахарного диабета и других болезней цивилизации в качестве вспомогательных лечебных средств [10].

Особую актуальность представляет создание новых БАД для профилактики и лечения сахарного диабета, учитывая, что этот путь является наиболее доступным и эффективным в решении рассматриваемой проблемы из-за наличия природных и не вредных для организма растительных и животных источников сырья [11].



На сегодня существуют как минимум два типа диабета, и это принципиально разные болезни [12, 13].

Первый тип болезни возникает вследствие отсутствия в организме собственного инсулина, при этом больные диабетом первого типа не могут жить без инъекций инсулина.

Второй тип возникает из-за нехватки инсулина в организме больных вследствие несбалансированного питания, избыточного употребления углеводов.

Наибольшему риску диабета подвержены люди с генетической предрасположенностью к диабету; люди, имеющие избыточный вес, с завышенными показателями холестерина и триглицеридов, с пассивным образом жизни и люди пожилого возраста [14–16].

БАД на основе растительного и животного происхождения вошли в медицинскую практику как чистые препараты, так и всевозможные их комбинации [17, 18].

В настоящее время известны диабетические сахароснижающие свойства препаратов растительного происхождения на основе травы стевии, топинамбура, инулина и янтарной кислоты, а также белков, полипептидов животного происхождения, содержащих заменимые и незаменимые аминокислоты, такие как валин, лейцин, изолейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан, фениланин и другие [19].

Серицин состоит из полипептидов с молекулярной массой  $400 \times 10^3$ ,  $250 \times 10^3$ ,  $110 \times 10^3$  и имеет уникальный аминокислотный состав с высоким содержанием серина. В серицине присутствуют различные аминокислоты – серин (30–39%), глицин (14–16%), аспарагиновая кислота 6 (11–15%) и треонин (8–10%). Суммарное содержание аминокислот с гидроксильными группами (–ОН), включая серин и треонин, составляет около 40%. Кислые аминокислоты, содержащие карбоксильные группы (–COOH), и основные аминокислоты, имеющие аминогруппы (–NH<sub>2</sub>), также преобладают. Содержание аминокислот с полярной боковой цепью – более 80%. Большая часть химической структуры серицина до сих пор неясна, но серицин, вероятно, имеет много гидрофильных групп с высокой полярностью в виде боковых цепей [20].

Серицин в структуре шелковых волокон формирует три слоя. В верхнем слое шелковых волокон содержится серицин А с относительно высокой молекулярной массой до  $400 \times 10^3$ , нерастворимый в горячей воде, в котором содержание азота (17,2%) превалирует над содержанием аминокислот (треонин, глицин, серин и аспарагиновая кислота). В среднем слое содержится

серицин В со средней молекулярной массой  $250 \times 10^3$ , где содержание азота составляет 16,8%. Аминокислотный состав среднего слоя такой же, как в верхнем слое, и дополнительно содержит триптофан [21].

В нижнем, близком к центру слое, содержится серицин С со средней молекулярной массой  $110 \times 10^3$ , где содержание азота составляет 16,6%. Аминокислотный состав серицина С не отличается от предыдущих двух слоев и дополнительно содержит аминокислоту – пролин [22].

Известен [23] способ получения серицина с молекулярной массой  $(140–110) \times 10^3$  и олигомера серицина с молекулярной массой  $(5–6) \times 10^3$ , обладающий биологической активностью с сахароснижающим и кардиотропным действием.

Цель настоящей работы – выявление условий выделения чистого серицина из коконов шелкопряда *Bombyx mori*, создание на его основе биологически активной добавки для коррекции обменных процессов при сахарном диабете второго типа, а также определение его физико-химических и сахароснижающих свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований были выбраны некондиционные коконы *Bombyx mori*, производимые Обществом с ограниченной ответственностью “Inter Silk Pro” (Узбекистан). Основные используемые реактивы: спирт этиловый (96,0%, кат. № 1.59010), литий хлорид (кат. № 203637, 98,0%), ацетон (кат. № 650501, 99,9%), хлороформ (кат. № 650498, 99,9%), тетрачлорметан (кат. № 270652, 99,9%), диметилформамид (кат. № 227056, 99,8%), препарат метформин 500 мг (Общество с ограниченной ответственностью “Озон”, Россия). Для получения дистиллированной воды использовали дистиллятор DZ-10L11 (Китай).

Очистку некондиционных коконов *Bombyx mori* от органических и неорганических примесей осуществляли по методике [24]. При этом некондиционные коконы последовательно обрабатывали четыреххлористым углеродом и хлороформом трехкратно в течение 1 ч при температуре 50°C. Далее минеральные примеси удаляли из некондиционных коконов с помощью смеси этанол–дистиллированная вода при соотношении 70 : 30 (об. %) трехкратно в течение 1 ч при температуре 50°C. [25]. Наличие ионов Cl<sup>-</sup> в фильтрате контролировали качественной реакцией с AgNO<sub>3</sub>. Степень чистоты некондиционных коконов *Bombyx mori* определяли по ГОСТ 5556-81.

Освобожденные от жира-восковых фракций волокнистые шелковые нити обрабатывали при



модуле 1 : 10 дистиллированной водой в автоклаве “IcanClave STE-29-D” (Китай) в емкости из нержавеющей стали в плотно закрытом состоянии при температуре 110°C в течение 24 ч при давлении 0.143 МПа. Далее осадок фильтровали и, выпаривая фильтрат при  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, получали порошок чистого серицина.

Для получения низкомолекулярного серицина, содержащего свободные аминокислоты, проводили повторный гидролиз серицина в водной среде при модуле 1 : 10 (порошок серицин и дистиллированная вода). Гидролиз проводили при температуре 130°C в течение 120 мин и давлении 2.8 МПа. Далее осадок фильтровали и, выпаривая фильтрат в роторном испарителе “RE100-Pro” (Китай) при  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, получали порошок чистого серицина. Полученный серицин, содержащий свободные аминокислоты, использовали в качестве биологически активной добавки.

Характеристическую вязкость серицина определяли вискозиметрическим методом [26] при помощи вискозиметра Уббелюде в 2.5 М растворе LiCl в диметилформамиде при 25°C. Молекулярную массу серицина рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка [27] с использованием параметров  $K = 1.23 \times 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0.91$ , величины которых зависят от природы полимера, растворителя и температуры.

Также молекулярную массу серицина определяли электрофоретическим методом [28, 29], при этом водный раствор серицина был разделен по методике [30] на 6 фракций, различающихся молекулярной массой. Для определения молекулярной массы 130 мг серицина растворяли в растворителе, содержащем 389 мг  $\text{CaCl}_2$ , 388 мкл этилового спирта и 544 мкл дистиллированной воды. Смесь перемешивали в течение 5 ч до полного растворения серицина. Раствор центрифугировали на приборе “Cenlee 20K” (Китай) в течение 20 мин при частоте вращения 8000 об./мин. Центрифугат диализовали через полупроницаемую целлюлозную мембрану с молекулярной массой  $(8-14) \times 10^3$  [31]. Распределение молекулярных масс раствора серицина измеряли электрофорезом на многоцелевой системе электрофореза EW-28571-02 (Германия) в геле додецилсульфат–полиакриламид натрия.

ИК-спектроскопические исследования образцов серицина выполняли по методике [32] с использованием ИК-Фурье спектрометра “Inventio-S” (“Bruker”) в спектральном диапазоне  $4000 \pm 500 \text{ см}^{-1}$ .

Аминокислотный состав серицина шелка определяли на приборе “Agilent 6400 Series Triple Quadrupole LC/MS Systems”, (“Shimadzu”) методом, представленным в статье A. Steven и D. Cohen [33].

Острую внутрижелудочную токсичность образцов серицина изучали по методике [34, 35] на 25 белых мышах обоего пола с массой тела 18–22 г. Животных разделили на пять групп по пять штук в группе. Животным четырех опытных групп натощак вводили водную суспензию препарата в желудок при помощи шприца с металлическим зондом (игла с тупым концом) в дозах 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 мг/кг массы тела. Большие дозы препарата вводили в два приема с интервалом в 1 ч. Животные находились под ежечасным наблюдением в течение первого дня эксперимента в лабораторных условиях и в дальнейшем в динамике в течение двух–трех недель.

Учитывали внешний вид и поведение животных, состояние шерстяного покрова и видимых слизистых оболочек, отношение к пище, подвижность, ритм и частоту дыхания. Обращали внимание на время возникновения и характер интоксикации, оценивали ее тяжесть, обратимость, определяли срок гибели животных. На основании полученных данных при помощи статистической обработки методом В.Б. Прозоровского вычисляли величины  $\text{LD}_{50}$ .

Пятая группа животных служила контролем. Все экспериментальные животные содержались в одинаковых условиях вивария на сбалансированном рационе питания по содержанию белков, жиров и углеводов со свободным доступом к воде и пище.

Сахароснижающий эффект серицина различной молекулярной массы исследовали на крысах по методике [36]. Для этого у крыс половозрелого возраста воспроизводили алиментарную гипергликемию путем введения раствора глюкозы в дозе 150 мг/кг однократно. Уровень глюкозы в крови определяли глюкометром через 1 и 3 ч после введения инъекции. Исследования проводились в пяти группах животных по пять штук в каждой. Исследуемое соединение в дозе 65 мг/кг вводили в брюшную полость один день и за 1 ч до воспроизведения модели алиментарной гипергликемии. В качестве сравнения для оценки сахароснижающего эффекта использовали препарат метформин в дозе 500 мг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что природная шелковая композиционная нить *Bombyx mori* состоит из 67–70% волокон нерастворимого в воде серицина, 25–30% водорастворимого серицина, выполняющего функцию клеящего агента фиброиновых волокон; 0.5–1.0% жиро-восковых и 0.5–2.0% минеральных примесей [37–39].

На первом этапе исследований разработан способ получения очищенных от жира восковых

и минеральных примесей шелковых нитей путем их последовательной обработки полярными и неполярными растворителями.

Известно [40], что методы получения серицина с использованием кислых и щелочных сред в присутствии поверхностно-активных компонентов [41] неприемлемы, так как получаемый серицин будет загрязнен компонентами использованных сред.

Для получения чистого серицина проводили исследования гидролиза очищенных шелковых волокон в среде дистиллированной воды в

автоклаве. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Как видно, в процессе гидролиза очищенных шелковых нитей в течение 24 ч при температуре 110°C и давлении 0.143 МПа выход водорастворимого серицина из гидролизата составил 29.8%.

Посредством вакуумной возгонки и сушкой получена порошковая форма водорастворимого серицина со средней молекулярной массой  $72 \times 10^3$ .

В табл. 2 представлен аминокислотный состав чистого серицина, определенный известным

**Таблица 1.** Получение чистого серицина из очищенных шелковых волокон в водной среде в автоклаве при разных значениях давления и температуры (условия гидролиза:  $T = 110^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.143$  мПа, время 24 ч)

Температура, °C	Давление, МПа	Время, ч	Выход серицина, %	ММ серицина $M \times 10^3$
100	0.104	12	14.2	110
		18	15.6	100
		24	17.8	92
110	0.143	12	22.4	85
		18	26.2	78
		24	29.8	72
120	0.198	12	21.3	65
		18	19.1	60
		24	16.8	56

**Таблица 2.** Аминокислотный состав серицина со средней молекулярной массой  $72 \times 10^3$

Аминокислота	Количество аминокислоты, мг/г	Процент от общего количества аминокислот, %
Серин (Ser)*	211.79	24.799
Аспарагиновая кислота (Asp)*	135.67	15.886
Глицин (Gly)**	104.84	12.277
Аргинин (Arg)*	82.02	9.604
Треонин (Thr)*	75.05	8.788
Аланин (Ala)**	62.24	7.288
Глутаминовая к-та (Glu)*	57.24	6.703
Тирозин (Tyr)***	44.88	5.255
Валин (Val)**	29.06	3.403
Изолейцин (Ile)**	11.59	1.358
Лейцин (Leu)**	11.07	1.296
Гистидин (His)*	10.38	1.216
Цистеин (Cys)*	6.66	0.779
Пролин (Pro)*	4.71	0.551
Фенилаланин (Phe)***	4.50	0.527
Метионин (Met)**	1.47	0.172
Лизин HCl (Lys)*	0.82	0.096

\*Гидрофильные аминокислоты.

\*\*Гидрофильные аминокислоты.

\*\*\*Ароматические аминокислоты.

**Таблица 3.** Характеристики выделенного олигомера серицина, содержащего свободные аминокислоты (условия гидролиза:  $T = 130^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2.8$  мПа)

Время, ч	Выход серицина, %	Характеристическая вязкость $[\eta_w]$ мг/г	ММ серицина $M \times 10^3$
0	29.8	0.81	72
30	26.7	0.58	56
60	23.4	0.33	32
90	21.9	0.24	18
120	18.6	0.16	5–6

методом [26] высокоэффективной жидкостной хроматографии. Из таблицы следует, что в серицине из определенных аминокислот превалируют серицин, аспарагиновая кислота, глицин, аргинин, треонин, аланин, глутаминовая кислота, тиразин и валин, которые представляют большой интерес при создании БАД.

Далее для получения БАД, обладающих сахароснижающим эффектом, 3%-ный водный раствор полученного серицина со средней ММ  $72 \times 10^3$  подвергали повторному гидролизу при температуре  $130^{\circ}\text{C}$  и давлении 2.8 МПа в течение 120 мин. Гидролизированный серицин высушивали

**Таблица 4.** Аминокислотный состав экстракта олигомера серицина с молекулярной массой  $(5-6) \times 10^3$ 

Аминокислота	Количество свободных аминокислот, мг/г
Серин (Ser)*	0.356
Аспарагин (Asn)*	0.084
Глицин (Gly)**	3.849
Аргенин (Arg)*	7.819
Треонин (Thr)*	0.099
Аланин (Ala)**	0.025
Глутамин (Gln)*	0.235
Тирозин (Tyr)***	0.253
Валин (Val)**	0.499
Цистеин	1.666
Изолейцин (Ile)**	0.195
Лейцин (Leu)**	0.162
Гистидин (His)*	0.150
Пролин (Pro)*	0.111
Фенилаланин (Phe)***	0.118
Метионин (Met)**	0.109
Лизин (Lys)*	0.510
Триптофан (Trp)***	0.167

\*Гидрофильные аминокислоты.

\*\*Гидрофильные аминокислоты.

\*\*\*Ароматические аминокислоты.

путем выпарки фильтрата в роторном испарителе. Характеристики полученного олигомера серицина приведены в табл. 3. С увеличением времени повторного гидролиза серицина снижается выход и вязкость растворов олигомеров серицина и через 120 мин достигается предельное значение молекулярной массы олигомера равное  $(5-6) \times 10^3$ .

При дальнейшем увеличении времени повторного гидролиза серицина происходит его полный гидролиз до аминокислот.

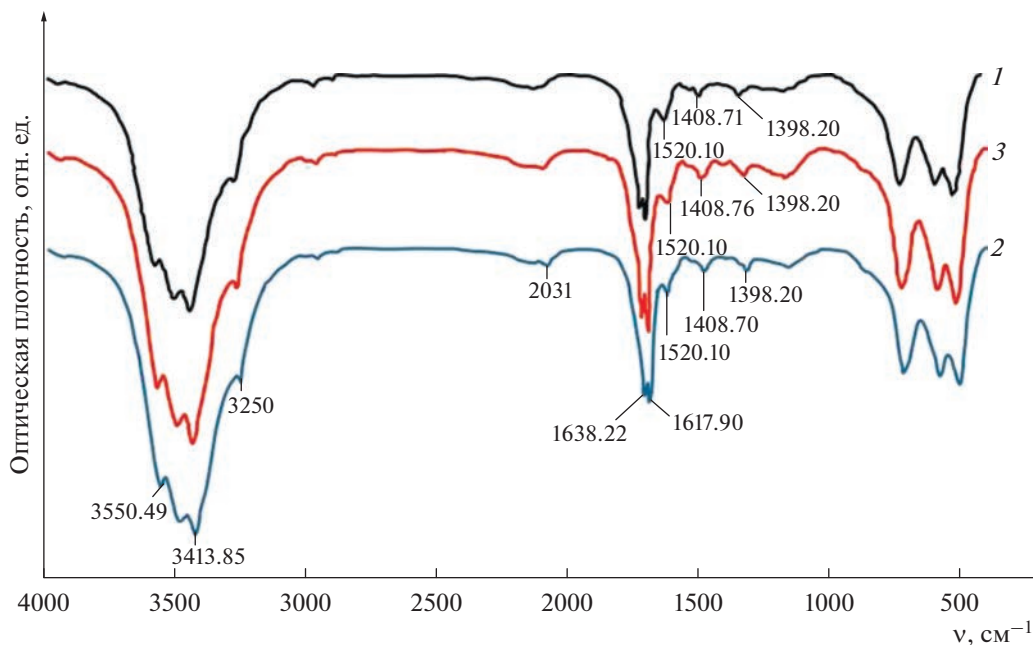
Далее в составе олигомера серицина, содержащего свободные аминокислоты, был определен состав. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Высушенный олигомер серицина, подвергнутый повторному гидролизу в течение 120 мин, по результатам высокоэффективной жидкостной хроматографии содержит заменимые аминокислоты серин, аспарагиновую кислоту, глицин, аланин и незаменимые аминокислоты треонин, валин, изолейцин, лейцин, гистидин, фенилаланин, метионин, лизин и имеет среднюю молекулярную массу  $(5-6) \times 10^3$ .

Далее проведены ИК-Фурье-спектроскопии исследования методом полученных образцов серицина с различной молекулярной массы. На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов серицина различной ММ.

Видно, что образцы серицина, полученные из некондиционных коконов, демонстрируют характерные полосы поглощения в диапазоне  $400-3550$   $\text{cm}^{-1}$ . Полосы поглощения в области  $3500-3200$   $\text{cm}^{-1}$  характеризуют плоскостные деформационные колебания гидроксильных групп серицина. Полоса поглощения при  $1638.22$   $\text{cm}^{-1}$  подтверждает абсорбцию Амиды I, которая возникает преимущественно из-за колебания растяжения  $\text{C}=\text{O}$ . Полоса поглощения при  $1617.90$   $\text{cm}^{-1}$  принадлежит Амиду II, который возникает из-за произвольной структуры клубков серицина [42].

Кроме того, обнаружено, что характеристические полосы поглощения Амиды III, который возникает в основном из-за валентного колебания



**Рис. 1.** ИК-фурье-спектры серицина различной молекулярной массы, полученные в различных условиях. Серицин со средней молекулярной массой  $M \times 10^3 = 110$  (1), 72 (2) и 5–6 (3).

CN, связанного с изгибным колебанием в плоскости N–H, смещается в диапазон от 1520.10 до 1408.76  $\text{cm}^{-1}$  [43].

При повторном гидролизе серицина с  $M = 72 \times 10^3$  происходит снижение молекулярной массы до  $(5–6) \times 10^3$  за счет деструкции макромолекул. При этом в ИК-спектре (рис. 1. кривая 3) интенсивность полосы поглощения повышается за счет увеличения содержания свободных аминокрупп в структуре олигомеров серицина.

Как описано в литературе [23], серицин с молекулярной массой  $(5–6) \times 10^3$  обладает биологической активностью и сахароснижающим эффектом. Далее образцы олигомеров серицина, содержащие заменимые и незаменимые аминокислоты, были подвержены медико-биологическим испытаниям.

Исследованы острая токсичность и сахароснижающая активность полученных олигомеров серицина. По результатам исследований острой токсичности установлено, что при введении внутрь перорально олигомеров серицина, содержащих свободные аминокислоты, экспериментальным животным в дозах 2000, 2500, 3000, 3500 и 4000 мг/кг не наблюдалось проявление интоксикации и летальный исход.

Изучением острой внутрижелудочной токсичности олигомеров серицина на белых мышах установлена среднесмертельная доза ( $\text{LD}_{50}$ ) препарата на уровне 3150 (3420.5–2874.6) мг/кг. Следовательно, по классификации лекарственных средств по токсичности олигомер серицина,

содержащий свободные аминокислоты, с молекулярной массой  $(5–6) \times 10^3$  относится к IV группе малотоксичных веществ.

Специфическую активность олигомера серицина оценивали на половозрелых белых крысах, у которых воспроизведена модель алиментарной гипергликемии путем введения раствора глюкозы однократно в дозе 150 мг/кг внутрь. В группу опытных крыс вводили препарат в дозе 65 мг/кг два раза в день. Результаты медико-биологических испытаний представлены в табл. 5.

Как следует из таблицы, уровень сахара в крови контрольной группы крыс с гипергликемией в течение 30 дней с начала эксперимента увеличился на 255.5%. В группе крыс с гипергликемией, получивших однократно серицин с молекулярной массой  $110 \times 10^3$ , через 30 дней уровень сахара по сравнению с контрольной группой снизился до 169.5%.

В группе крыс с гипергликемией, получивших в течение 30 дней однократно серицин с молекулярной массой  $72 \times 10^3$ , уровень сахара по сравнению с контрольной группой снизился до 172.0%. В группе крыс, получивших олигомеры серицина с молекулярной массой  $(5–6) \times 10^3$ , содержащий свободные аминокислоты, уровень сахара по сравнению с контрольной группой снизился до 159.5%.

При этом уровень сахара в крови крыс, получивших в течение 30 дней препарат метформин в дозе 65 мг/кг, по сравнению с контрольной группой снизился на 195.7%.



**Таблица 5.** Изменения во времени содержания сахара в крови экспериментальных крыс (доза каждого препарата составляла 65 мг/кг в день)

Экспериментальные группы крыс с массой $230 \pm 20$ г с гипергликемией	Изменения уровня сахара крыс с гипергликемией, ммоль/л							Показатель изменения уровня сахара, %
	0	3 ч	12 ч	24 ч	96 ч	10 дней	30 дней	
Контрольная группа	11.6	12.9	14.3	20.4	24.8	28.7	29.6	255.0
Группа, получившая метформин, 500 мг	11.6	12.1	13.4	16.4	20.3	21.8	23.1	195.7
Группа, получившая серицин с $M = 110 \times 10^3$	11.8	12.8	14.1	20.0	24.0	27.1	20.0	169.5
Группа, получившая серицин с $M = 72 \times 10^3$	11.8	12.2	14.1	16.9	18.8	19.6	20.3	172.0
Группа, получившая серицин с $M = (5-6) \times 10^3$ , содержащая свободные аминокислоты	11.6	12.8	14.2	21.2	20.1	19.3	18.5	159.5

На основании результатов исследований снижение уровня сахара при введении крысам с гипергликемией в течение 30 дней олигомера серицина, содержащего свободные аминокислоты, было выше по сравнению с группой крыс, получивших препарат метформин.

Таким образом, снижение уровня сахара в крови крыс объясняется получением в течение 30 дней олигомера серицина, содержащего незаменимые аминокислоты – лейцин, аргинин, треонин, валин, изолейцин, гистидин, фенилаланин, метионин и лизин, так как секрецию инсулина в организме усиливают аминокислоты, особенно лейцин и аргинин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ очистки некондиционных коконов и волокнистых отходов шелковых предприятий от жирно-восковых и минеральных примесей; получены чистые шелковые нити, состоящие только из серицина.

Посредством гидролиза чистых шелковых волокон в водной среде в замкнутой системе при  $110^\circ\text{C}$  и давлении 0.143 МПа в течение 24 ч был получен чистый раствор серицина.

Посредством концентрирования водного раствора с последующей сушкой получен порошок серицина разной молекулярной массы. Определены аминокислотный состав, молекулярная масса и физико-химические свойства серицина.

Посредством повторного гидролиза чистого серицина с молекулярной массой  $72 \times 10^3$  в водной среде при  $130^\circ\text{C}$  и давлении 2.8 МПа в течение 120 мин получена композиция олигомеров серицина со средней молекулярной массой

$(5-6) \times 10^3$ , содержащая заменимые и незаменимые аминокислоты, которые могут быть использованы в качестве биологически активной добавки с сахароснижающим эффектом при лечении сахарного диабета второго типа.

Установлено, что олигомеры серицина, содержащие свободные аминокислоты, с молекулярной массой  $(5-6) \times 10^3$  обладают более высоким сахароснижающим эффектом по сравнению с контрольной группой, получившей препарат метформин.

Таким образом, создание БАД на основе олигомеров серицина, содержащего в своем составе заменимые и незаменимые аминокислоты, может способствовать снижению уровня сахара больных с диабетом второго типа без оказания отрицательного действия на здоровые органы больных.

Работа выполнена в рамках Программы научно-исследовательских работ Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан на 2020–2024 гг. “Фундаментальные аспекты создания наноструктурных полимерных форм лекарственных средств и изделий медицинского назначения – будущее наночастиц в организме”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saeedi P., Petersohn I., Salpea P., Malanda B., Karuranga S., Unwin N., Colagiuri S., Guariguata L., Motala A.A., Ogurtsova K., Shaw J.E., Bright D., Williams R.* // *Diabetes Res. Clin. Pract.* 2019. V. 157. P. 107843.
2. *Feng M., Jiang G., Sun Y., Aharodnikau U.E., Yunusov Kh.E., Liu T., Zeng Zh., Solomevich S. O.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2022. V. 144. P. 109896.

3. Liu J., Liu M., Chai Z., Li C., Wang Y., Shen M., Zhuang G., Zhang L. // The Lancet Regional Health-Western Pacific. 2023. V. 33. P. 100700.
4. Герасименко Н.Ф., Позняковский В.М., Челнакова Н.Г. // Человек. Спорт. Медицина. 2017. Т. 17. № 1. С. 81.
5. Позняковский В.М., Чугунова О.В., Тамова М.Ю. Пищевые ингредиенты и биологически активные добавки. М.: ИНФРА-М, 2017.
6. Позняковский В.М. // Индустрия питания. 2017. № 3. С. 8.
7. Балаболкин М.И. Дифференциальная диагностика эндокринных заболеваний. М: Медицина, 2005.
8. Эндокринология: национальное руководство / Под ред. И.И. Дедова, Г.А. Мельниченко. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2021.
9. Padhi S., Nayak A.K., Behera A. // Biomed Pharmacother. 2020 V. 131. P. 110710.
10. Беспалов В.Г., Некрасова В.Б. // Рос. мед.-биол. вестн. имени академика И. П. Павлова. 2001. № 3–4. С. 198.
11. Северина А.С., Шестакова М.В. // Сахарный диабет. 2007. Т. 10. № 2. С. 77.
12. Drayton D.J., Birch R.J., D'Souza-Ferrer C., Ayres M., Howell S.J., Ajjan R.A. // Brit. J. Anaesthesia. 2022. V. 128. № 5. P. 820.
13. Шарофова М.У., Сагдиева Ш.С., Юсуфи С.Д. // Вестн. Авиценны. 2019. Т. 21. № 3. С. 505.
14. Курбанова М.Г. Дис. ... д-ра тех. наук. Кемерово: ФГБОУ ВПО КемГИПП, 2012.
15. Danzon P.M., Chao L.W. // J. Health Econ. 2000. V. 19. № 2. P. 160.
16. Danzon P.M. // Regulation. 2000. V. 23. № 1. P. 59.
17. Cropley M., Banks A.P., Boyle J. // Phytother. Res. 2015. V. 29. № 12. P. 1935.
18. Бабий Н.В., Помозова В.А., Пеков Д.Б. // Техника и технология пищевых производств. 2016. Т. 41. № 2. С. 16.
19. Salmerón J., Manson J.E., Stampfer M.J., Colditz G.A., Wing A.L., Willett W.C. // JAMA. 1997. V. 277. № 6. P. 474.
20. Takasu Y., Yamada H., Tsubouchi K. // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2002. V. 66. № 12. P. 2716.
21. Kunz R.I., Brancalho R.M., Ribeiro L.F., Natali M.R. // BioMed Res. Int. 2016. V. 2016. P. 4.
22. Padamwar M.N., Pawar A.P. // J. Sci. Ind. Res. 2004. V. 63. P. 325.
23. Очилова П.Х. // Пат. 2385649 Россия. 2010.
24. Sarymsakov A.A., Yarmatov S.S., Yunusov K.E. // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. № 7. P. 990.
25. Sarymsakov A.A., Yarmatov S.S., Yunusov K.E. // Polymer Science A. 2023. V. 65. № 3. P. 257.
26. Холмунинов А.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Ташкент: ИХФП АН РУз, 2008.
27. Pawcenis D., Syrek M., Koperska M.A., Łojewski T., Łojewska J. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 38074.
28. Остерман Л.А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: электрофорез и ультрацентрифугирование. М.: Наука, 1981.
29. Wöltje M., Kölbl A., Aibibu D., Cherif C. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 10565. P. 8.
30. Aoki M., Masuda Y., Ishikawa. K., Tamada Y. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6320.
31. Сафонова Л.А., Боброва М.М., Агапова О.И., Архипова А.Ю., Гончаренко А.В., Агапов И.И. // Вестн. трансплантологии и иск. органов 2016. Т. 18. № 3. С. 78.
32. Чиргадзе Ю.Н. ИК-спектры и структура полипептидов и белков. М.: Наука, 1965.
33. Cohen S.A., Strydom D.J. // Analyt. Biochem. 1988. V. 174. № 1. P. 6.
34. Гуськова Т.А. Токсикология лекарственных средств. М.: Изд. дом "Русский врач". 2003.
35. Доклинические исследования лекарственных средств / Под ред. А.В. Стефанова. Киев: Авиценна, 2002.
36. Rattana S., Katisart T., Butiman C., Sungthong B. // Pharmacognosy J. 2017. V. 9. № 4. P. 560.
37. Mondal M., Trivedy K., N. Kumar S. // Caspian J. Env. Sci. 2007. V. 5. № 2. P. 69
38. Ling S., Qin Z., Li C., et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1387. P. 7.
39. Торстен К., Рене Ш., Хелен В. // Пат. 2463036 Россия. 2012.
40. Aramwit P., Siritientong T., Srichana T. // Waste Manag. Res. 2012. V. 30. № 3. P. 220.
41. Rajput S.K., Kumar M. // IOSR J. Polym. Text. Eng. 2015. V. 2. № 3. P. 31.
42. Шерова З.У., Ишматов А.Б., Джонмуродов А.С., Усманова С.Р., Мухидинов З.К. // Докл. АН Респ. Таджикистан. 2018. Т. 61. № 1. С. 56.
43. Saha S., Mahdal M.I.H., Sheikh N.R.K., Habib M.A. // J. Textile Sci. Eng. 2019. V. 9. P. 390.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Х. Э. Юнусов<sup>а, \*</sup>, М. М. Мирхолисов<sup>а</sup>, Н. Ш. Ашуров<sup>а</sup>,  
А. А. Сарымсаков<sup>а</sup>, С. Ш. Рашидова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан  
100128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 7<sup>б</sup>, Узбекистан

\*e-mail: haydar-yunusov@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 21.03.2024 г.

Принята к публикации 05.04.2024 г.

Определены условия синтеза полимерметаллокомплексов, вмещающих в себя наночастицы оксида цинка различных размеров и форм, из растворов очищенной натрий-карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0.97, степенью полимеризации 850 и кристаллогидрата нитрата цинка химическими методами при температуре 80°C. Физико-химические свойства образцов натрий-карбоксиметилцеллюлозы, имеющих в своем составе стабилизированные наночастицы оксида цинка различных размеров и форм, изучены с помощью ИК-фурье-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что с увеличением первоначальной концентрации  $Zn(NO_3)_2$  в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы при последующем химическом восстановлении образуются наночастицы оксида цинка разных размеров и форм. Растворы натрий-карбоксиметилцеллюлозы, содержащие наночастицы оксида цинка, могут найти широкое применение в медицинской практике в качестве биоматериалов с антибактериальными свойствами.

DOI: 10.31857/S2308113924010064, EDN: NOJWRW

### ВВЕДЕНИЕ

Создание нового поколения оригинальных наноструктурированных полимерных препаратов и медицинских изделий с антибактериальными свойствами является актуальной задачей современной химии полимеров [1–3].

Перспективность применения нано- и микрочастиц оксида цинка представляет большой интерес при разработке простых и эффективных методов их получения, а также для создания биоматериалов с заданными антибактериальными свойствами [4]. Нанокпозиционные материалы на основе ZnO широко применяют в медицине, фармацевтике и парфюмерии в качестве антибактериальных и функциональных биоматериалов [5]. На сегодняшний день известно много методов получения наночастиц ZnO, которые разделяют на твердофазные, газофазные и жидкофазные [6, 7]. Преимущества жидкофазных методов, по сравнению с остальными, заключаются в относительной простоте их технической реализации, контроле размера и морфологии получаемых нанокпозиционных биоматериалов в

зависимости от типа и концентрации реагентов, условий процесса синтеза, экологичности и экономичности [8]. Уникальные свойства и универсальность оксида цинка позволяют использовать большое число методов синтеза его наноструктур. Наноразмерный ZnO можно синтезировать различными методами, контролируя параметры синтеза: золь-гель, осаждения, микроэмульсионный, гидротермальный и другие [9–14]. Антибактериальные свойства полученных наночастиц могут варьироваться в зависимости от их формы и размера, что позволяет использовать определенные методы синтеза для конкретной области применения. На форму и размер оказывают влияние химические и физические параметры синтеза, тип растворителя, прекурсоры, pH и температура. Для получения частиц с заданными свойствами, как правило, применяют химические методы, поскольку они дают возможность лучше контролировать размер и морфологию частиц [15], несмотря на то что требуется сложное оборудование и дорогостоящие реактивы.

Наноразмерный ZnO имеет различную морфологию и демонстрирует значительную антибак-

териальную активность в отношении широкого спектра видов грамположительных и грамотрицательных бактерий, изученную многими исследователями [16]. Оксида цинка в настоящее время изучают как антибактериальный агент в микро-, и наномасштабе. ZnO проявляет значительную антимикробную активность, когда размер частиц уменьшается до нанометрового диапазона. Наноразмерный ZnO может взаимодействовать с бактериальными поверхностями или с бактериальным ядром, когда он попадает внутрь клетки и впоследствии проявляет отчетливую бактерицидную активность [17].

Целлюлоза и ее производные широко применяются в фармацевтической промышленности в качестве систем доставки лекарств [18]. В молекулярной структуре натрий-карбоксиметилцеллюлозы реакционноспособные гидроксильные и карбоксиметильные группы оказывают существенное влияние на формирование, стабилизацию и рост наночастиц ZnO [19].

Натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) в отличие от целлюлозы представляет собой ее водорастворимую производную, и как анионный полимер используется в таких отраслях промышленности, как производство фармацевтических препаратов, текстиля, моющих средств, косметики, краски и продуктов питания, а также бурение нефтяных скважин из-за низкой стоимости и высокой стабильности [20]. Натрий-карбоксиметилцеллюлоза отличается высокой вязкостью, биоразлагаемостью и биосовместимостью, благодаря чему привлекает большое внимание исследователей. Применение ее в форме гидрогелей, пленок и порошков важно в таких областях, как тканевая инженерия, доставка лекарств, при создании перевязочных материалов для лечения ран и ожогов [21].

В последнее время особый интерес вызывают полимерные нанокомпозиты на основе Na-КМЦ и наночастиц ZnO, обладающие антибактериальными свойствами [22, 23].

Целью данной работы является исследование возможности формирования стабилизированных наночастиц ZnO в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы, изучение их структуры и физико-химических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы применяли промышленные образцы Na-КМЦ производства “Promxim Imprex” (Узбекистан) со степенью замещения 0.75–0.95 и степенью полимеризации 400–900, получаемые из хлопковой целлюлозы

после очистки от сопутствующих неорганических и органических примесей [24].

Реактивами служили спирт этиловый (96.0%, кат. № 1.59010), гидроксид натрия (98.0%, кат. № 1310-73-2), кристаллогидрат азотнокислого цинка 6-водный (98.0%, кат. № 10196-18-6), медь сернокислая (II) 5-водная (99.9%, кат. № 7758-99-8), стандарт-титр натрий серновато-кислый 5-водный 0.1 н (99.9%, кат. № 10102-17-7), калий йодид (99.0%, кат. № 221945), стандарт-титр уксусная кислота 0.1 н (99.9%, кат. № 10102-17-7), крахмал (кат. № 9005-25-8), фенолфталеин (кат. № 77-09-8), азотнокислое серебро (99.0%, кат. № 7761-88-8) – все фирмы “Sigma Aldrich”.

Для эксперимента готовили 2%-ные водные растворы очищенных образцов Na-КМЦ с различными степенями замещения и полимеризации. Удаление гелевой фракции из растворов Na-КМЦ осуществляли посредством их центрифугирования на лабораторной центрифуге “Cenlee 20K” (Китай) при скорости 8000 об./мин в течение 20 мин.

Для формирования наночастиц оксида цинка выбрали очищенные образцы Na-КМЦ со степенью полимеризации 850 и степенью замещения 0.97; в качестве дополнительных реагентов для синтеза использовали дистиллированную воду ( $H_2O$ , pH 6.8), гидроксид натрия, кристаллогидрат азотнокислого цинка ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Растворы очищенных образцов Na-КМЦ выступали в качестве полимерной матрицы при получении наночастиц оксида цинка.

Синтез наночастиц оксида цинка осуществляли с применением 2%-ного водного раствора очищенной Na-КМЦ со степенью замещения 0.97, степенью полимеризации 850 и расчетное количество водных растворов  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с концентрацией 0.01–0.10 моль/л.

На первом этапе исследования готовили 2%-ный водный раствор очищенной Na-КМЦ, который разделяли на растворенную и гелевую фракции посредством центрифугирования в течение 20 мин со скоростью 8000 об./мин.

К растворенной фракции очищенной Na-КМЦ при pH 7.25 по каплям добавляли различные объемы (3–10 мл) водного раствора соли  $Zn(NO_3)_2$  с концентрацией 0.1 моль/л при pH 4.31, температуре 25°C и механическом перемешивании со скоростью 800 об./мин в течение 25 мин до образования гидрогеля.

К полученному гидрогелю  $Zn^{2+}КМЦ^-$  применяли различные объемы (0.1–0.5 мл) водных растворов NaOH с концентрацией 0.1 моль/л при pH 12.92 до достижения показателя среды раствора pH 8 и в течение 30 мин механически



перемешивали при температуре 25°C со скоростью 800 об./мин.

Синтез оксида цинка проводили при температуре 80°C на магнитной мешалке со скоростью 800 об./мин.

Полученные в матрице Na-КМЦ наночастицы оксида цинка для обеспечения однородности и полидисперсности подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 20 мин на диспергаторе “UW-2200” (Германия).

Для сравнения готовили растворы Na-КМЦ и гидрогели очищенной Na-КМЦ, содержащие ионы цинка. Из растворов Na-КМЦ и гидрогелей  $Zn^{2+}$ -КМЦ<sup>-</sup>, ZnO/КМЦ получали пленки и проводили физико-химические исследования.

Чтобы определить водородный показатель полученных растворов, использовали индикаторный детектор водорода “Digitalp H210 BenchtopH/MvMeter” (Китай).

Выявление взаимодействия ионов цинка с функциональными группами Na-КМЦ осуществляли методом ИК-фурье-спектроскопии на спектрометре “Inventio-S” (“Bruker”, Германия). Морфологию поверхностных слоев нанометаллополимеров в пленках, отлитых из растворов Na-КМЦ,  $Zn^{2+}$ -КМЦ<sup>-</sup> и ZnO-КМЦ, изучали с помощью атомно-силового микроскопа “Agilent 5500” (“Agilent”, США). Измерения проводили в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых контиллеров NSG 01. Средний размер наночастиц ZnO и коэффициент вариации определяли путем обработки соответствующих микрофотографий поверхности пленок по программе “MathCad”. Толщину наночастиц ZnO устанавливали из профиля сечения микрофотографий пленок, полученных методом атомно-силового микроскопии. Гистограммы распределения наночастиц получали по их высоте в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения. Рентгенографические исследования образцов проводили по методике [2, 25] на рентгеновском дифрактометре “XRD Miniflex 600” (“Rigaku”, Япония) с монохроматизированным  $CuK_{\alpha}$ -излучением, изолированным никелевым фильтром с длиной волны 1.5418 Å при 40 кВ и силе тока 15 мА. Образцы исследовали в виде пленок в интервале  $2\theta = 2^{\circ}-70^{\circ}$  [26]. Расчет степени кристалличности (СК) выполняли по оценке интенсивности максимума пика [27]:

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

где  $I_k$  и  $I_a$  – интенсивности кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния соответственно,  $K$  – поправочный коэффициент.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [28]:

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

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

Для определения среднего размера наночастиц ZnO методом динамического светорассеяния на приборе “ZETASIZER Nano ZS” (Великобритания) готовили раствор путем разбавления водой гидрогеля Na-КМЦ, содержащего наночастицы ZnO. Путем математического анализа в программе “MathCad” находили коэффициент вариации соответствующих микрофотографий.

Степень замещения, степень полимеризации, растворимость Na-КМЦ устанавливали по методике [24, 29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения наночастиц ZnO широко известным способом считается химическое восстановление ионов цинка в полимерных матрицах, позволяющих управлять размером и формой наночастиц [5].

Растворимость и степень чистоты Na-КМЦ являются одними из важнейших физико-химических параметров, определяющих возможность их переработки в антибактериальные препараты и биоматериалы для медицинского применения.

Так, в настоящей работе был исследован состав растворимых и нерастворимых в воде фракций очищенных образцов Na-КМЦ с различными степенями замещения и полимеризации (табл. 1).

С увеличением степени замещения доля растворимой в воде фракции Na-КМЦ увеличивается, что можно объяснить уменьшением количества водородных связей между макромолекулами Na-КМЦ. Кроме того, содержание гелевой фракции Na-КМЦ зависит от молекулярной массы Na-КМЦ и ее степени замещения.

Дальнейшие исследования посвящены формированию и стабилизации наночастиц ZnO в растворах Na-КМЦ и изучению их физико-химических свойств. Для синтеза стабильных наночастиц ZnO в качестве реакционной среды был выбран раствор очищенного образца Na-КМЦ со степенью полимеризации 850 и степенью замещения 0.97.

Очищенная Na-КМЦ в водных растворах диссоциирует на катионы  $Na^+$  и анионы  $КМЦ^-$ ,

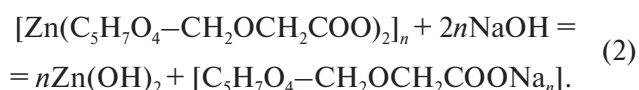
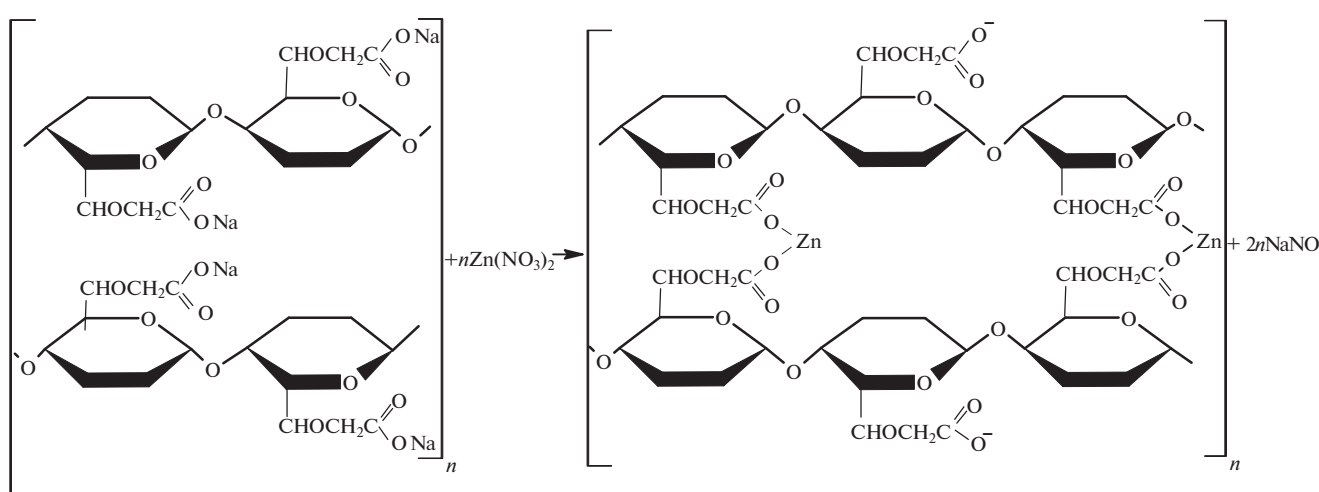
**Таблица 1.** Влияние степени замещения (СЗ) и степени полимеризации (СП) Na-КМЦ на количество и состав растворимых и нерастворимых в воде фракций

Образец, №	Показатели очищенных образцов Na-КМЦ		Показатели образцов Na-КМЦ после центрифугирования					
	СЗ	СП	растворимая фракция, %	СЗ	СП	гелевая фракция, %	СЗ	СП
1	0.75	400	92.8	0.79	410	7.2	0.21	460
2	0.86	600	96.3	0.88	620	3.7	0.12	740
3	0.95	900	98.5	0.97	850	1.5	0.03	1150

а азотнокислая соль цинка – на ионы  $Zn^{2+}$  и  $2NO_3^-$ . При смешивании этих растворов ионы  $Zn^{2+}$  связываются с карбоксиметильными анионами ( $-CH_2COO^-$ ) соли Na-КМЦ.

Спаренные электроны на 4s-орбитали ионов цинка(II) возбуждаются и переходят в пустые

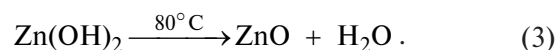
ячейки 4p-орбитали, а ионы цинка замещаются ионами натрия очищенной соли Na-КМЦ, образуя ионно-координационную связь с одинарными электронами на 2p-орбитали карбоксильной группы кислорода ( $-COO^-$ ) [23]. Ниже представлена схема и показана реакция взаимодействия Na-КМЦ с солями  $Zn(NO_3)_2$ :



В водных растворах гидролиза Na-КМЦ среда всегда будет щелочной из-за наличия сильного основания NaOH и слабой кислоты H-КМЦ в растворе. При добавлении в раствор Na-КМЦ, где среда щелочная, раствора соли  $Zn(NO_3)_2$  ионы цинка начинают взаимодействовать с OH-группами, образуя  $Zn(OH)_2$ .

В ходе реакции гидроксид натрия, обладающий ярко выраженным основным свойством, быстро реагирует с ионами цинка, в результате чего раствор становится белым, что свидетельствует об образовании  $Zn(OH)_2$  в растворах Na-КМЦ:

Известно [30], что термическая деструкция Na-КМЦ происходит в интервале температуры 168–350°C. При нагревании гидрогеля Na-КМЦ, содержащего  $Zn(OH)_2$ , до температуры 80°C гидроксид цинка в структуре Na-КМЦ разлагается на ZnO и воду:

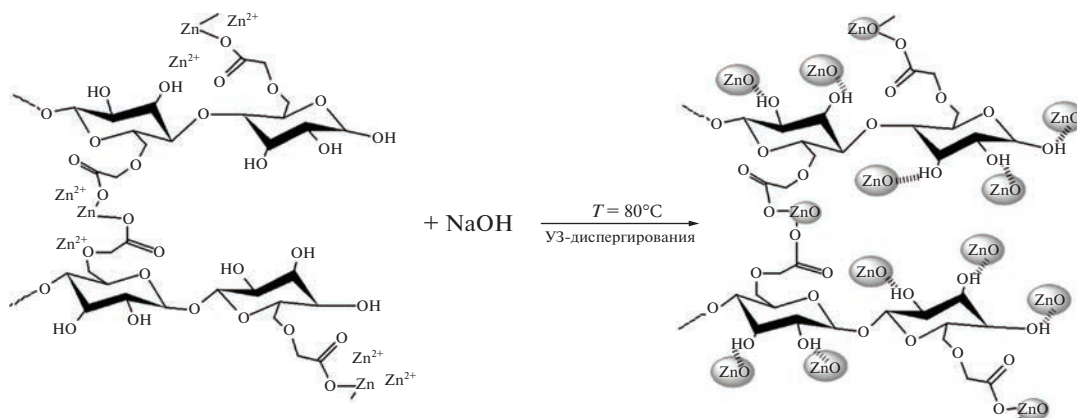


Карбоксиметильные группы и ионы  $Zn^{2+}$  в макромолекуле Na-КМЦ в результате реакции соединяются с формированием ионно-

координационных связей, и при нагревании до температуры 80°C образуются наночастицы ZnO.

Для контроля размера наночастиц ZnO, появляющихся в гидрогелях Na-КМЦ, и обеспечения их однородности систему Na-КМЦ-ZnO

обрабатывали в ультразвуковом диспергаторе при 44 кГц в течение 20 мин. Предполагаемый механизм образования Na-КМЦ-ZnO из системы Na-КМЦ-Zn<sup>2+</sup> УЗ-диспергированием показан ниже:



Видно, что наночастицы ZnO, формирующиеся в матрице Na-КМЦ при воздействии ультразвукового излучения на Na-КМЦ-Zn<sup>2+</sup>, стабилизируются за счет электростатического взаимодействия водородных связей [31].

При добавлении 10 мл 0.1 моль/л водного раствора Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> к 100 мл 2%-ной очищенной Na-КМЦ при 25°C после 25 мин механического перемешивания водородный показатель достигал значения pH 6.37 (рис. 1а).

Затем при механическом перемешивании в течение 30 мин раствор Zn<sup>2+</sup>КМЦ<sup>-</sup> был титрован с помощью 30 мл 0.1 моль/л раствора NaOH, при этом раствор окрашивался в белый цвет, а водородный показатель составлял pH 8. Увеличение pH раствора от 6.37 до 8.0, приводящее к выпадению белого осадка, свидетельствует об образовании в системе гидроксида цинка Zn(OH)<sub>2</sub> (рис. 1б). Гидрогель Na-КМЦ, содержащий

Zn(OH)<sub>2</sub>, механически перемешивали в течение 2 ч при температуре 80°C, в результате чего был получен гидрогель Na-КМЦ со значением pH 7.45, включающий в себя наночастицы ZnO (рис. 1в).

С целью определения связи карбоксиметильных групп с ионами Zn<sup>2+</sup> в макромолекуле Na-КМЦ были проведены ИК-фурье-спектроскопические исследования пленок, отлитых из раствора Na-КМЦ и гидрогелей Zn<sup>2+</sup>КМЦ<sup>-</sup>, ZnO-КМЦ.

Спектры полученных пленок были исследованы в диапазоне длины волн 400–4000 см<sup>-1</sup>; состав наночастиц ZnO и структура молекул в пленке определялись по полосам поглощения в среднем диапазоне инфракрасного излучения (рис. 2).

На кривой 1 рис. 2 видно, что максимум полосы поглощения карбоксиметил-аниона в очищенных макромолекулах Na-КМЦ наблюдается

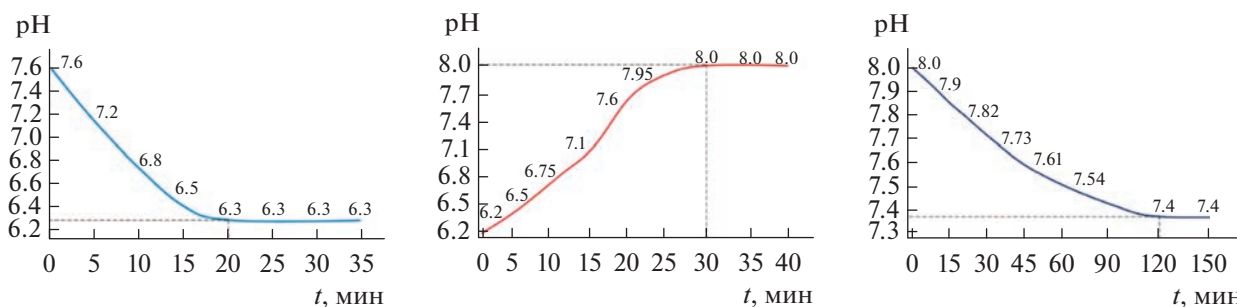


Рис. 1. Влияние времени синтеза на pH среды при образовании наночастиц ZnO в растворах Na-КМЦ: а – Zn-КМЦ, 25 мин, pH снижается до 6.37; б – Zn(OH)<sub>2</sub>, 30 мин, pH доходит до 8.02; в – ZnO, 120 мин, pH снижается до 7.45. Пояснения в тексте.

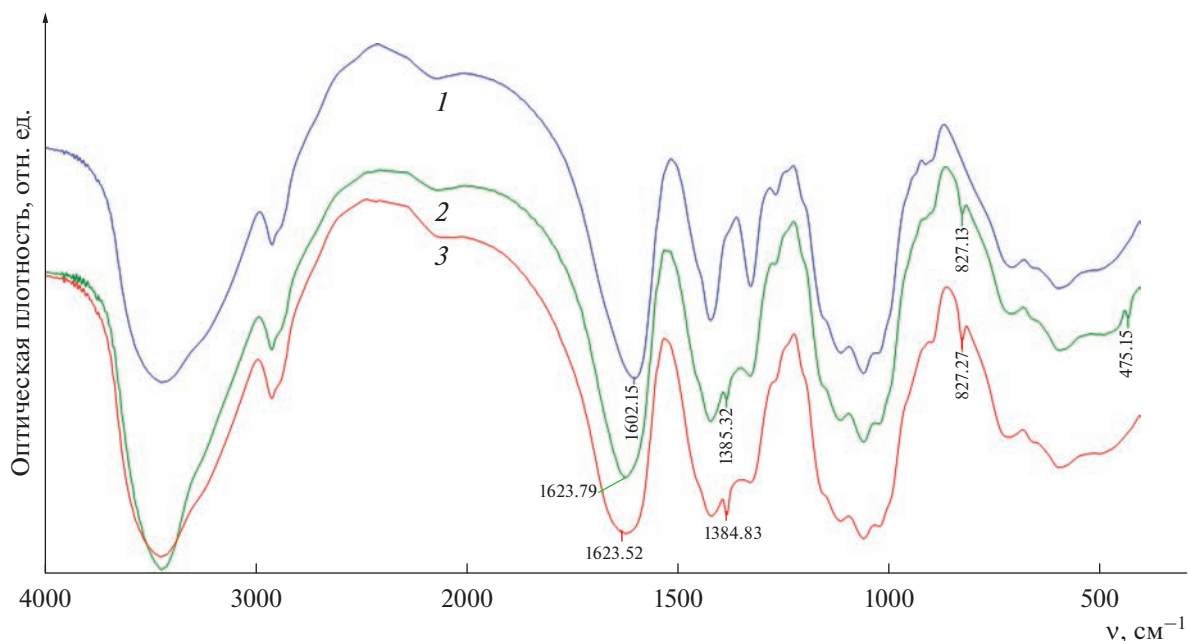


Рис. 2. ИК-фурье-спектры образцов, очищенных Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ с содержанием ионов цинка (2) и наночастиц ZnO (3).

в области  $1602.70\text{ см}^{-1}$ . При замещении катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Zn}^{2+}$  в макромолекуле КМЦ в ИК-спектрах прослеживается сдвиг полосы поглощения от  $1602.70$  до  $1623.79\text{ см}^{-1}$ , указывая на более прочное связывание  $\text{COO}^-$  с ионами  $\text{Zn}^{2+}$ .

Затем в спектре появляется новый пик с длиной волны  $475.15\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кривые 2 и 3), что характерно для пленок ZnO-КМЦ и подтверждается литературными данными [32]. Длина волны в диапазоне  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  обуславливает наличие наночастиц ZnO. В ИК-спектре широкая полоса

поглощения в области  $3445.20\text{ см}^{-1}$  относится к группам  $\text{OH}$ , связанным внутри- и межмолекулярными водородными связями. Изменение профиля этой полосы указывает на изменение интенсивности водородных связей [33] между группами  $\text{OH}$  и молекулами наночастиц ZnO (кривая 3).

Далее были проведены рентгеноструктурные исследования образцов пленок Na-КМЦ,  $\text{Zn}^{2+}\text{КМЦ}^-$ , Na-КМЦ, содержащих наночастицы ZnO. Полученные данные представлены на рис. 3.

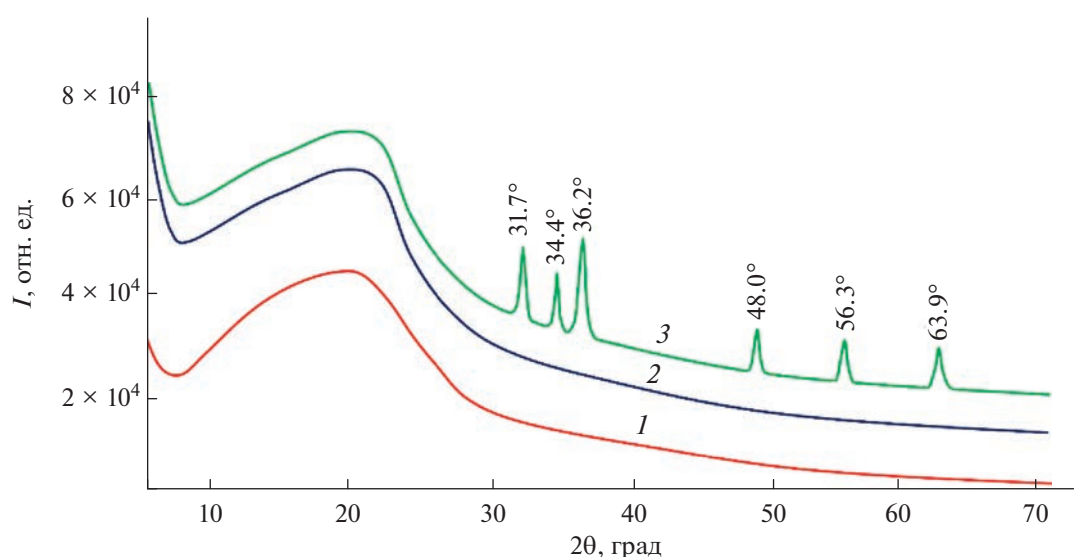


Рис. 3. Результаты рентгеноструктурного анализа пленок Na-КМЦ (1), а также  $\text{Zn}^{2+}\text{КМЦ}^-$  (2) и ZnO-КМЦ (3) с мольным соотношением  $\text{Na-КМЦ} : \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 100 : 6$ .



Образцы были выбраны из числа пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизированные наночастицы ZnO размером 25–150 нм, синтезированные при мольном соотношении Na-КМЦ :  $Zn(NO_3)_2 = 0.08 : (5 \times 10^{-4})$  и концентрации  $Zn(NO_3)_2$  0.00324%. Размеры наночастиц определены методом динамического светорассеяния.

Рентгенографические исследования показали, что Na-КМЦ имеет аморфную структуру и на дифрактограмме рис. 3, кривая 1 дает аморфное гало при  $2\theta = 21.6^\circ$ . В этом случае Na-КМЦ, содержащая ионы цинка, имеет аморфное гало с более высокой интенсивностью в той же области (рис. 3, кривая 2). На дифрактограмме рис. 3, кривая 3 видно, что в пленках ZnO-КМЦ наблюдаются кристаллические рефлексы при значениях угла  $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 48.0^\circ, 56.3^\circ, 63.9^\circ$ , относящиеся к межплоскостным расстояниям (100), (002), (101), (102), (110) и (103), соответствующим кристаллу оксида цинка с гексагональной сингонией [34].

Методом АСМ были проведены исследования морфологии пленок Na-КМЦ, содержащих различное количество наночастиц ZnO, и определены формы и размеры наночастиц. Полученные результаты приведены на рис. 4.

Видно, что при добавлении в растворы очищенной Na-КМЦ расчетного количества 0.00162%  $Zn(NO_3)_2$  после отливки пленок последующим химическим восстановлением формируются стабилизированные [35] сферические наночастицы ZnO размером 20–40 нм (рис. 4б). При этом исходная пленка Na-КМЦ остается прозрачной (рис. 4а). С увеличением концентрации раствора нитрата цинка до 0.00324% в пленке Na-КМЦ образуются более крупные сферические наночастицы ZnO размером 25–150 нм и незначительно игольчатой формы (рис. 4в).

При увеличении концентрации раствора  $Zn(NO_3)_2$  до 0.00648% в пленке Na-КМЦ формируются наночастицы ZnO сферической и удлиненной формы – толщина их составляет 20–45 нм, а диаметр равен 20–200 нм (рис. 4г). При этом максимально количество наночастиц имеет размеры, укладывающиеся в интервале 25–100 нм.

При дальнейшем увеличении концентрации раствора  $Zn(NO_3)_2$  до 0.0081% в пленке Na-КМЦ формируются наночастицы ZnO сферической формы, которые преобразуются в бесформенные наночастицы – толщина их составляет 20–45 нм, а диаметр равен 60–400 нм (рис. 4д). При этом максимально количество наночастиц ZnO имеет размеры, укладывающиеся в интервале 20–200 нм.

Экспериментально установлено, что при низких значениях концентрации ионов цинка в полимерной матрице, распределение наночастиц ZnO по размерам имеет бимодальный характер, а при увеличении концентрации ионов цинка распределение частиц по размерам становится полимодальным. Данный факт возможно объяснить тем, что при увеличении концентрации ионов цинка в составе Na-КМЦ одновременно восстановлению подвергаются ионы цинка как связанные с карбоксиметилатанионом Na-КМЦ, так и не связанные с КМЦ катионы цинка. Эти процессы протекают с различной скоростью, что, видимо, способствует повышению полидисперсности формирующихся наночастиц.

Увеличение размера частиц, их агрегация и отклонение формы от сферических свидетельствуют о том, что создаваемая макромолекулами оболочка с уменьшением концентрации комплексов  $Zn^{2+}КМЦ^-$ , являющихся центрами химического восстановления и последующего роста наночастиц, становится менее плотной, что не исключает рост, коагуляцию и, возможно, коалесценцию

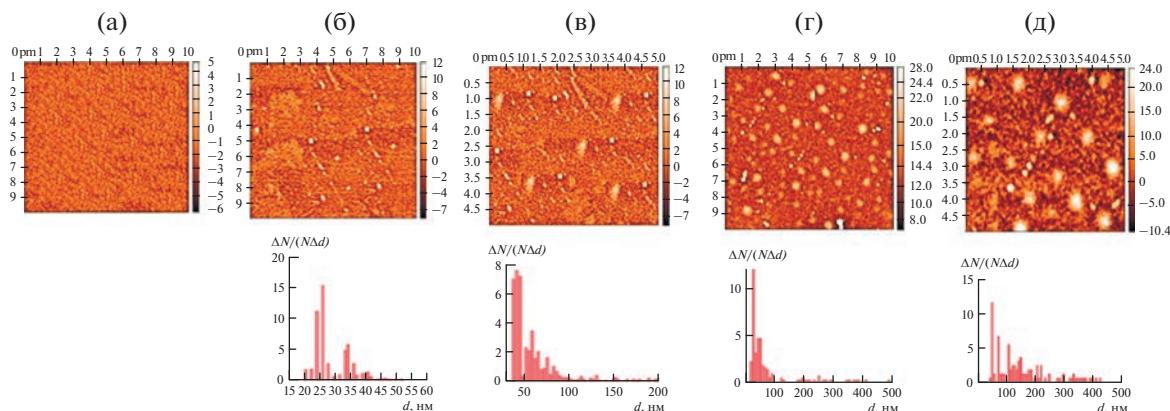


Рис. 4. АСМ-снимки исходной пленки Na-КМЦ (а), а также пленок Na-КМЦ с содержанием  $Zn(NO_3)_2 = 0.00162$  (б), 0.00324 (в), 0.00648 (г), 0.0081% (д) и их гистограммы распределения наночастиц ZnO по размерам на пленках.

частиц. Детальный механизм возникновения в этих условиях игольчатых частиц остается пока неясным.

Таким образом, размер и форма наночастиц ZnO, образующихся при химическом восстановлении катионов цинка в растворах  $Zn^{2+}$ -КМЦ<sup>-</sup>, зависят от концентрации водных растворов Na-КМЦ,  $Zn(NO_3)_2$  и pH реакционной среды.

На основе полученных результатов исследований можно предположить, что однородность формирующихся наночастиц по размерам достигается благодаря тому, что макромолекулы Na-КМЦ, обволакивая наночастицы ZnO, создают вокруг них заряженную оболочку, препятствующую их агрегации. Повышение локальной концентрации КМЦ вблизи наночастиц ZnO, с одной стороны, обеспечивает электростатическую и стерическую стабилизацию, а с другой – создает условия, в которых нельзя полностью исключить взаимодействие радикалов, образующихся при химическом восстановлении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что полимерметаллокомплексы карбоксиметилцеллюлозы с оксидом цинка, синтезированные при взаимодействии растворов очищенных Na-КМЦ и  $Zn(NO_3)_2$ , образуют ионные координационные связи, которые подтверждены методом ИК-фурье-спектроскопии. Определены условия синтеза наночастиц ZnO из солей  $Zn(NO_3)_2$  химическими методами в растворах Na-КМЦ. Также выявлено, что возможность синтеза наночастиц оксида цинка различных размеров и форм в структуре очищенных растворов Na-КМЦ зависит от первоначальных условий реакции и соотношения компонентов.

Таким образом, растворы Na-КМЦ, содержащие наночастицы ZnO, могут найти широкое применение в медицинской практике в качестве препаратов и биоматериалов с биодegradуемыми и антибактериальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Узбекистан в рамках фундаментальной программы научно-исследовательских работ Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан на 2020–2024 гг. по теме “Фундаментальные аспекты создания наноструктурных полимерных форм лекарственных средств и изделий медицинского назначения – будущее наночастиц в организме”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldberg M., Langer R., Jia X.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2007. V. 18. № 3. P. 241.
2. *Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Turakulov F.M.* // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 1. P. 68.
3. *Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 3. P. 283.
4. *Mahamuni P.P., Patil P.M., Dhanavade M.J., Badiger M.V., Shadija P.G., Lokhande A.C., Bohara R.A.* // Biochem. Biophys. Rep. 2019. V. 17. P. 71.
5. *Chavali M.S., Nikolova M.P.* // SN Appl. Sci. 2019. № 1. P. 607.
6. *Hashem M., Sharaf S., Abdel-Hady M.M., Hebeish A.* // J. Carbohydr. Polym. 2013. V. 95. P. 1.
7. *Kolodziejczak R.A., Jesionowski T.* // Rev. Mater. A. 2014. V. 7. № 4. P. 2833.
8. *Carp O., Tirsoaga A., Jurca B., Ene R., Somacescu S., Ianculescu A.* // J. Carbohydr. Polym. 2015. V. 115. P. 285.
9. *Lupan O., Chai G., Chow L.* // Microelectron Eng. 2008. V. 85. № 11. P. 2220.
10. *Nikolaeva N.S.* // Shurn. Sibir. Fed. Univ. Ser. Khim. 2010. V. 3. № 2. P. 153.
11. *Karthik S., Siva P., Balu K.S., Suriyaprabha R., Rajendran V., Maaza M.* // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. P. 3184.
12. *Khan M.F., Hameedullah M., Ansari A.H., Ahmad E.* // Int. J. Nanomed. 2014. № 9. P. 853.
13. *Khorsand Z.A., Abd H.M.W.H., Mahmoudian M.R., Darroudi M., Yousefi R.* // Adv. Powder Technol. 2013. V. 24. P. 618.
14. *Darroudi M., Sabouri Z., Kazemi O.R., Khorsand Z.A., Kargar H., Abd H.M.H.N.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 4827.
15. *Verbi A., Gorjanc M., Simonci B.* // Coatings. 2019. V. 9. P. 26.
16. *Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C.* // FEMS Microbiol. Lett. 2008. № 1. V. 279. P. 71.
17. *Seil J.T., Webster T.J.* // Int. J. Nanomed. 2012. V. 7. P. 2767.
18. *Philipp B., Bock W., Schierbaum F.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 2007. V. 66. № 1. P. 83.
19. *Ruchir P., Bijender K., Jong W.R.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 162. P. 229.
20. *Upadhyaya L., Singh J., Agarwal V., Pandey A.C., Verma S.P., Das P., Tewari R.P.* // J. Polym. Res. 2014. V. 21. P. 550.
21. *Zare-Akbari Z., Farhadnejad H., Furughi-Nia B., Abedin S., Yadollahi M.M.* // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 1317.
22. *Yassin A.Y., Abdelghany A.M., Reda S., Salama A., Tarabiah E.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2023. V. 33. P. 1855.
23. *Manoj V., Karthika M., Praveen V., Kumar S.R., Boomadevi S., Jeyadheepan K., Karn R.K., John R., Bosco B., Pandiyan S.K.* // Asian J. Appl. Sci. 2014. V. 7. № 8. P. 798.
24. *Yuldoshov Sh.A., Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Goyipnazarov I.Sh.* // Polym Eng. Sci. 2021. V. 62. P. 677.

25. *Kuzieva M.A., Atakhanov A.A., Shakhobutdinov S.Sh., Ashurov N.Sh., Yunusov Kh.E., Guohua J.* // Cellulose. 2023. V. 30. P. 5657.
26. *Langford J.I., Wilson A.J.* // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11. P. 102.
27. *Verma P., Maheshwari S.K.* // J. Microsc. Ultrastruct. 2018. V. 4. №. 6. P. 182.
28. *Nam S., French A.D., Condon B.D., Concha M.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 13. P. 1.
29. *Stigsson V., Kloow G., Germgard U.* // Cellulose. 2006. V. 13. №. 6. P. 705.
30. *Akram M., Taha I., Ghobashy M.M.* // Cellulose. 2016. V. 23. №. 3. P. 1713.
31. *Priyadarshi R., Kumar B., Rhim J.W.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. P. 1.
32. *Gordon T., Perlstein B., Houbara O., Felner I., Banin E., Margel S.* // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2011. V. 374. № 1–3. P. 1.
33. *Thirumavalavan M., Huang K.L., Lee J.F.* // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2013. V. 417. P. 154.
34. *Khorsand Z.A., Razali R., Abdumajid W.H., Darroudi M.* // Int. J. Nanomedicine. 2011. V. 6. P. 1399.
35. *Tso C.P., Zhung C.M., Shih Y.H., Tseng Y.M., Wu S.C., Doong R.A.* // Water Sci. Technol. 2010. V. 61. P. 127.

## РАЗМЕРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В АЭРОЗОЛЕ

© 2024 г. В. Б. Федосеев<sup>а,\*</sup>, Т. А. Ковылина<sup>а</sup>, Е. Н. Федосеева<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
603137 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49, Россия

<sup>б</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5, Россия

\*e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Размерные эффекты при химических превращениях в аэрозолях могут приводить к сдвигу химического равновесия и существенному изменению скорости реакций. Наиболее чувствительны к ним процессы полимеризации, при которых от числа мономеров в капле может зависеть как скорость реакции, так и степень полимеризации. Для обратимой реакции поликонденсации сформулировано кинетическое уравнение, основанное на предположении, что в малом объеме с ростом конверсии непрерывно воспроизводится равновесное молекулярно-массовое распределение (распределение Флори, нормированное на конечное количество мономеров). Построены кинетические кривые, демонстрирующие влияние размера капли на конверсию мономера, степень полимеризации и эволюцию молекулярно-массового распределения. Кинетика поликонденсации была смоделирована на примере поликонденсации молочной кислоты и сопоставлена с экспериментальными закономерностями. Модель демонстрирует, что уменьшение размеров капель приводит к существенному (степенная зависимость от радиуса) ускорению процесса полимеризации и понижению среднечисленной массы полимера.

DOI: 10.31857/S2308113924010072, EDN: NOBGLL

Исследование процессов полимеризации в каплях аэрозоля представляет теоретический интерес при интерпретации природных явлений, таких как некаталитическая полимеризация метилглиоксаля в атмосферных аэрозолях [1], образование вторичных органических аэрозолей при фотоокислении органических соединений [2], в частности с образованием полимеров [3]. Несомненно эти процессы актуальны и для развития спрей-технологий. Например, описаны процессы получения полисилоксана, полистирола и их композитов в спреях [4], инкапсуляция наноразмерных частиц в полимерную оболочку [5], где пары мономера (глицидилметакрилат) конденсировались на поверхности наночастиц, а полимеризация инициировалась добавлением  $\text{NH}_3$ . Метод катионной фотоиницируемой полимеризации аэрозоля позволяет получить сферические полимерные частицы высокой чистоты [6].

Наиболее полезными особенностями физико-химических процессов в малом объеме являются возможность сдвига химического [7, 8] и фазового равновесия [9], в том числе и в полимерных расслаивающихся смесях [10, 11]. Больше всего

интересен эффект существенного ускорения химических процессов. Так, например, скорость окисления наноматериалов намного выше, чем у объемных материалов [12]. Эксперименты [13] продемонстрировали размерный кинетический эффект при поликонденсации молочной кислоты в сидячих каплях.

Один из примеров интерпретации размерного кинетического эффекта описан в работе [14], где рассмотрена свободнорадикальная полимеризация в каплях эмульсии. Инициатор поступает в капли из жидкой дисперсионной среды, и если скорость диффузии инициатора в объем капли мала относительно скорости реакции, то при диффузии инициатора в объем возникает радиальное распределение концентрации, убывающее к центру. Чем крупнее капля, тем меньше средняя концентрация инициатора, тем меньше интегральная скорость полимеризации. Аналогичный эффект в аэрозолях авторы работ [15, 16] также связали с неоднородностью распределения окислителей в капле и с изменением их концентрации в окружающей атмосфере.



Наша интерпретация размерного кинетического эффекта предложена в работе [17]. Она основана на соотношениях формальной химической кинетики с учетом зависимости концентрации летучих компонентов (растворителей, реагентов и продуктов) от радиуса капли и состава газовой среды, описанной уравнениями Кельвина и законом Рауля. В соответствии с термодинамическими закономерностями уменьшение радиуса капли приводит к снижению равновесной с газовой средой концентрации растворителя. Испарение растворителя сопровождается ростом концентрации нелетучих реагентов и по закону действующих масс повышает скорость реакции. Увеличению этого эффекта способствует уменьшение числа молей нелетучих компонентов, например в реакциях соединения или конденсации. В соответствии с уравнением Кельвина это сопровождается испарением растворителя, восстанавливающим фазовое равновесие, и уменьшением размера капли с дополнительным ускорением химических реакций. В реакциях полимеризации число молей мономера уменьшается на порядки, и этот размерный эффект становится существенным даже для капель микронного размера [13].

Цель настоящего сообщения – смоделировать эффект ускорения реакции полимеризации в аэрозоле на основе соотношений формальной кинетики и химической термодинамики дисперсных систем.

Рассмотрим кинетическую модель процессов полимеризации в капле. Для ее построения необходимо описать текущую концентрацию полимера, которую можно представить совокупностью компонентов с разной степенью полимеризации, связанных множеством кинетических уравнений, как использовано, например, в работе [14]. Воспользуемся более простым вариантом решения этой задачи, основанным на лемме о равновесном распределении “живых” цепей [18]. Согласно лемме, если скорости роста и обрыва (деполимеризации) цепей не зависят от степени полимеризации, мгновенное распределение “живых” цепей при квазистационарном полимеризационном процессе имеет вид наиболее вероятного распределения Флори  $q(p) = \alpha \exp(-ap)$ . При этом концентрации полимеров разной длины  $c_{p,p} = c_p q(p)$  в любой момент определены суммарной концентрацией полимера  $c_p$  и функцией распределения  $q(p)$ , что существенно упрощает систему кинетических уравнений.

Эта возможность обусловлена тем, что описывающие ММР функции  $f(p)$  должны быть определены на интервале  $1 \leq p \leq N$ , где  $N$  – суммарное количество образующих полимер мономеров, и могут быть связаны с конверсией мономера. По условию нормировки  $\int_1^N f(p) dp = 1$  и из опре-

деления среднечисленной степени полимеризации  $p_n = \int_1^N pf(p) dp$  следует, что величина  $p_n$  является в общем случае функцией  $N$ . В приложении к аэрозолям данная проблема особенно принципиальна, так как количество нелетучего мономера в капле аэрозоля ограничено, а предположение о постоянной концентрации мономера, использованное в работе [18], не выполняется.

Суммарное число мономеров  $N$  в капле однозначно определяется ее радиусом  $r$  и исходной концентрацией раствора мономера  $c_1$ :

$$N(r) = N_{Av} c_1 \frac{4}{3} \pi r^3, \quad c_1 = \frac{x_1}{x_0 V_0 + x_1 V_1}. \quad (1)$$

Здесь  $N_{Av}$  – число Авогадро,  $x_i$  и  $V_i$  – мольные доли и молярные объемы, где  $i = 0$  для растворителя и  $i = 1$  для мономера.

Связь среднечисленной степени полимеризации  $p_n$  с количеством мономера в системе выявляет один из вариантов получения наиболее вероятного распределения Флори. Он описан в статистической теории полимеризации как результат разрыва “квазибесконечной” цепи, объединяющей все мономеры, на случайные фрагменты [18]. В математике подобные объекты описывает теория разбиений [19], рассматривающая множество представлений натурального числа в виде суммы положительных целых чисел. Если отождествить целое  $N = \sum p_i$  с числом мономеров в системе (длинной “квазибесконечной” цепочки), а целочисленные слагаемые  $p_i$  со степенями полимеризации фрагментов, то теория разбиений позволяет оценить вероятность  $f(N, p)$  появления целочисленных слагаемых  $p$  при разбиениях  $N$ . Для больших чисел  $N$  функцию  $f(N, p)$  с большой точностью можно представить в виде распределения [20]

$$f(N, p) = \frac{\pi}{\sqrt{6N}} \exp\left(-\frac{\pi}{\sqrt{6N}} p\right). \quad (2)$$

Несложно заметить, что  $f(N, p)$  совпадает с распределением Флори  $q(p) = \alpha \exp(-ap)$ , если  $\alpha = \frac{\pi}{\sqrt{6N}}$ . Таким образом, согласно статистической теории полимеризации и теории разбиений, среднечисленная степень полимеризации  $p_n$  в идеальном случае (равная вероятность мест разрыва цепи) равна  $p_n = \alpha^{-1} \cong \frac{\sqrt{6N}}{\pi}$ , когда оба распределения  $f(N, p)$  и  $q(p)$  определены на интервале  $1 \leq p \leq N$ . Функция (2) уточняет значение параметра  $\alpha$  в распределении Флори и устраняет “квазибесконечность”, рассматривая все

множество реализаций “разрыва цепи” конечной длины  $N$ . Уравнения (1) и (2) представляют среднечисленную степень полимеризации при полной конверсии мономера в виде функции размера кап-

пель  $p_n(r) = \frac{\sqrt{6N(r)}}{\pi}$ . При этом изменение ра-

диуса капель на порядок меняет величину  $p_n$  в  $10^{1.5}$  раз. В частности, для раствора молочной кислоты [21, 22], рассматриваемого далее, для капель  $r = 10$  мкм эта оценка дает  $p_n \approx 1.4 \times 10^6$ , а для микронных капель получим  $p_n \approx 45000$ . Максимальная длина цепи  $p_{\max}$  также зависит от радиуса капли и может быть найдена из условия  $p_{\max} f(N, p_{\max}) \approx 1$ . Для микронных и субмикронных капель  $p_{\max}(r)$  превышает среднечисленную степень полимеризации  $p_n(r)$  более чем на порядок.

Использованию леммы о равновесном распределении “живых” цепей [18], постулирующей, что равновесное ММР в малом объеме воспроизводится непрерывно, способствуют низкие скорости и обратимость реакций роста цепи, а также короткие диффузионные пути в пределах капли, обеспечивающие быстрый тепло- и массообмен с дисперсионной средой (кинетический режим). В этом случае число молей полимера

равно  $n_p(r, \eta) = \frac{\eta N(r)}{N_{Av} p_n(r, \eta)}$ , где  $\eta$  – доля моно-

мера образовавшего полимеры (конверсия), и

$p_n(r, \eta) = \frac{\sqrt{6\eta N(r)}}{\pi}$ . Соответственно текущая кон-

центрация полимера  $c_p(r, \eta) = \sqrt{\frac{\eta c_{ini} \pi r_{ini}^3}{8 N_{Av}}} r^{-3}$ ,

где  $c_{ini}$ ,  $r_{ini}$  – исходные концентрация мономера и радиус капли,  $r = r(\eta)$  – радиус капли при конверсии  $\eta$ , который определен текущим составом

капли  $V(\eta) = \sum \frac{n_i(\eta)}{c_i(\eta)} = \frac{4}{3} \pi r^3$ , здесь индексом

$I = M, P, S$  обозначены мономер, полимер и растворитель соответственно.

Скорость изменения концентрации мономера с учетом переменного объема

$$\frac{dc_M}{dt} = \frac{d \frac{n_M(\eta)}{V(\eta)}}{dt} = \frac{dn_M(\eta)}{V(\eta) dt} - \frac{n_M(\eta)}{V(\eta)^2} \frac{dV(\eta)}{dt} = v_r + v_h$$

включает кинетический  $v_r$  и гидродинамический  $v_h$  вклад, учитывающий поток летучих компонентов через поверхность капли.

Кинетический вклад  $v_r = \frac{dn_M(\eta)}{V(\eta) dt}$  для процессов полимеризации ( $m = 0$ ) или поликонденсации ( $m = 1$ ) определен скоростью реакции. Если

капля не обменивается мономером с газовой фазой, скорость удобнее выразить через конверсию мономера  $n_M(\eta) = c_{ini} V_{ini} (1 - \eta)$  и исходное состояние капли

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{V(\eta)}{V_{ini}} \frac{k_1 c_M c_P - k_2 c_S^m c_P}{c_{ini}}, \quad (3)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции роста цепи,  $k_2$  – константа скорости обратной реакции (деполимеризации или гидролиза),

$c_M = (1 - \eta) c_{ini} \frac{V_{ini}}{V(\eta)}$  – концентрация мономера

с учетом изменения радиуса капли  $r = r(\eta)$ ,

$c_S = \frac{x_S(\eta)}{1 - x_S(\eta)} \frac{n_{ini}}{V(\eta)}$  – концентрация низкомоле-

лекулярного продукта, который в рассмотренном ниже случае совпадает с летучим растворителем (вода), мольная доля растворителя

$x_S(r) = \frac{P_S}{P_{\infty, S}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_S}{r(\eta) RT}\right)$  зависит от радиуса

капли согласно уравнению Кельвина,  $P_{\infty, S}$  и  $P_S$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем и его парциальное давление в газовой фазе,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $R$  – газовая

постоянная,  $T$  – температура,  $c_p = \sqrt{\eta \frac{\pi c_{ini} r_{ini}^3}{8 N_{Av}}} r^{-3}$  –

концентрация полимера при условии непрерывного восстановления равновесного ММР (лемма о равновесном распределении “живых” цепей [18]). При необратимых процессах  $k_2 = 0$ .

Подстановка концентраций  $c_M$  и  $c_p$  в выражение (3) дает

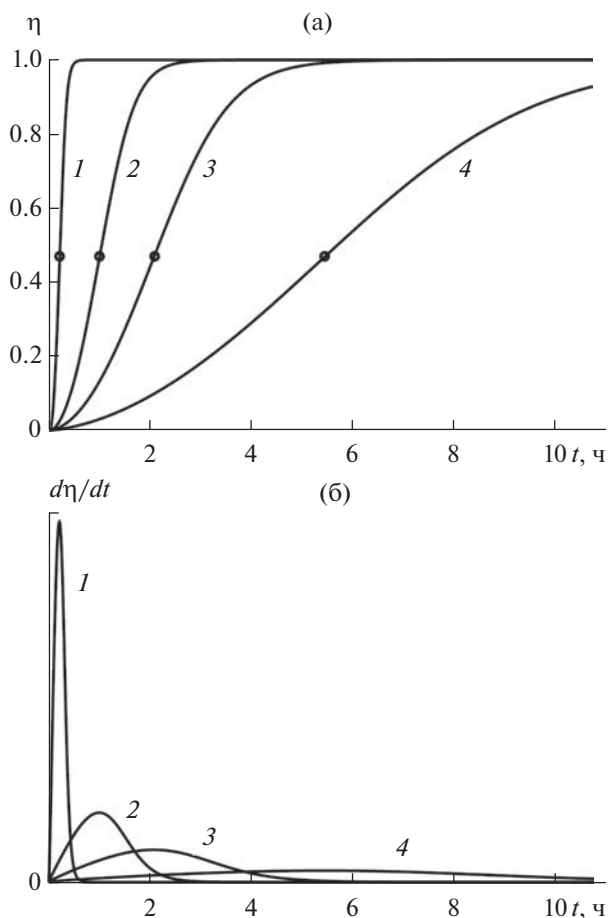
$$\frac{d\eta}{dt} = \left( \frac{k_1 (1 - \eta)}{r^3} - \frac{k_2 c_S^m}{c_{ini} r_{ini}^3} \right) \sqrt{\eta \frac{\pi c_{ini} r_{ini}^3}{8 N_{Av}}}. \quad (4)$$

Здесь скорость процесса явным образом зависит от исходного и текущего размера капли ( $r_{ini}$  и  $r$ ) и возрастает с их уменьшением. Исходный радиус и концентрация являются параметрами, другие переменные выражаются через конверсию, которая становится единственной зависящей от времени переменной в уравнении (4). Лемма о равновесном распределении позволяет избежать использования полной системы кинетических уравнений, обычно используемых при моделировании процессов полимеризации [23, 24].

Кинетическая кривая (4) имеет характерную унимодальную форму с максимумом при  $\eta = 1/3$ . Положение максимума определено произведением  $(1 - \eta)\eta^{0.5}$  и смещается за счет капиллярных эффектов, влияющих на радиус капли  $r = r(\eta)$ . Мольная доля растворителя в капле определена составом газовой среды (уравнение Кельвина),

поэтому уменьшение числа молей нелетучих компонентов за счет конверсии сопровождается уменьшением концентрации растворителя. Такой капиллярный эффект становится существенным для капель субмикронного диаметра и приводит к дополнительному увеличению скорости реакции.

Для моделирования размерного кинетического эффекта выбрана реакция поликонденсации молочной кислоты. Согласно работе [25], реакции образования полилактида характеризуются малыми положительными значениями энергии Гиббса, потому скорости прямой и обратной реакции сопоставимы ( $k_1 \cong k_2$ ). Скорость реакции в макроскопических условиях мала даже при использовании катализаторов, отгонки воды и высоких температурах [26]. Реакция может идти самопроизвольно, но в макросистеме равновесие сдвинуто в сторону гидролиза. Наши наблюдения [13, 21, 22] показали, что в микронных каплях химическое равновесие сдвигается в сторону



**Рис. 1.** Кинетические кривые, смоделированные для капель водного раствора молочной кислоты с исходным радиусом 10 (1), 30 (2), 50 (3) и 100 мкм (4), при условиях, соответствующих экспериментам [13]: а – конверсия мономера  $\eta$ , б – скорость поликонденсации  $d\eta/dt$ . На рис. 1а точками указано положение максимума скорости.

образования полимера, тогда как в крупных (субмиллиметровых и миллиметровых) каплях процесс идет очень медленно либо практически не наблюдается.

Точность интегрирования уравнения (4) определена величиной  $kdt$ . Это даёт возможность использовать безразмерное время с произвольными значениями констант скорости реакции. Эксперимент позволяет привязать модель к реальному времени на основе того, что для капель радиусом 30 мкм максимум скорости достигается через 1 ч после начала эксперимента. Рисунок 1 демонстрирует кинетические кривые, смоделированные для капель водного раствора молочной кислоты при условиях, соответствующих экспериментам [13, 22] (80 мас. % или  $x_0 = 0.56$ ,  $x_1 = 0.44$ , влажность 30%, температура 25°C). Кинетические кривые, полученные экспериментально [13] и численным моделированием (рис. 1), имеют сопоставимый вид.

В кинетической модели, использующей распределение (2), максимальная скорость  $v_{\max} = \max(d\eta/dt)$  достигается при конверсии  $\eta \cong 0.47$ . Размерная зависимость максимальной скорости  $v_{\max}$  и времени ее достижения  $t_{\max}$  от радиуса капли имеют вид  $v_{\max}(r) \sim r^{-1.5}$  и  $t_{\max}(r) \sim r^{-1.22}$ .

Эксперименты по поликонденсации раствора молочной кислоты в сидячих каплях [13, 22] убедительно продемонстрировали экстремальное поведение скорости процесса и размерные эффекты. Результаты этих экспериментов приводят к оценке  $t_{\max}(r) \sim r^{-1.43}$ , но не позволяют корректно оценить размерную зависимость  $v_{\max}$ . Так как в эксперименте погрешность измерений диаметра заметно возрастает с уменьшением радиуса капли, можно утверждать, что экспериментальная и теоретическая зависимости  $t_{\max}(r)$  вполне сопоставимы (рис. 2). Различие можно связать с тем, что конверсия и контракция связаны нелинейно, а форма поверхности сидячих капель в эксперименте отличается от сферической. Нельзя исключить, что оценка  $p_n(r) = \pi^{-1} \sqrt{6N(r)}$  дает завышенное значение степени полимеризации, чему может способствовать гелеобразование и выделение полимера в виде отдельной фазы. Это снижает скорости диффузионных потоков реагентов внутри капли и замедляет рост полимерных цепей [14].

Оценка времени достижения максимальной скорости (рис. 2) прогнозирует, что в микронных каплях максимум скорости достигается в течение нескольких минут, в субмиллиметровых каплях  $t_{\max}$  возрастает до суток и более, с увеличением размера капель величина  $t_{\max}$  становится бессмысленно большой.

В использованном при моделировании приближении о равновесном распределении “живых”



цепей конверсия  $\eta(t)$  однозначно определяет и текущее ММР (формула(2)), и среднечисленную степень полимеризации  $p_n(r, \eta) = \pi^{-1} \sqrt{6\eta N(r)}$ . Такая модель позволяет описать эволюцию ММР в виде последовательности распределений, возникающих в процессе полимеризации. На рис. 3 последовательность распределений показана на примере поликонденсации для капли водного раствора молочной кислоты радиусом 10 мкм.

Подобные закономерности получены методами теории нуклеации для динамики изменения функции распределения капель по размерам при некоторых режимах роста капель в пересыщенном паре [27], для эволюции распределения по размерам кластеров новой фазы при распаде бинарного сплава [28], для распределения островков по размерам в условиях дислокационно-поверхностной диффузии [29]. Как отмечено в работе [27], функции распределения для относительно крупных капель в разных режимах нуклеации практически неразличимы. Особенности, которые проявляются для фракции самых мелких частиц, равновесное распределение может воспроизвести, если учесть термодинамические характеристики рассматриваемых объектов добавлением в  $f(N, p)$  множителя  $\exp\left(-\frac{U(p)}{RT}\right)$ , где  $U(p)$  – молярная энергия образования частиц из  $p \sim r^3$  мономеров (атомов или молекул) [20]. В простейшем случае  $U(p)$  отождествляется с вкладом поверхностной энергии. Для полимеров это может проявиться для фракции олигомеров, энергия образования которых нелинейно зависит от степени полимеризации. В рамках использованной модели учет подобных эффектов может быть выполнен формальной заменой равновесного распределения на другие известные распределения (Шульца, Весслау и другие) [30]. Для капель раствора тот же эффект может способствовать формированию полимодальных распределений по размерам [31].

Для анализа ММР был получен образец полилактида в следующих условиях: водный раствор молочной кислоты (80 мас. %) в течение 10 мин диспергировали при  $\sim 25^\circ\text{C}$  и влажности  $\sim 30\%$  с помощью ультразвукового распылителя (мощность  $\sim 15$  Вт, частота – 2.64 МГц, для воды капли имеют диаметр 1–5 мкм). Вязкость раствора молочной кислоты выше, чем у воды, что существенно понижает средний размер капель [32]. ММР полученного образца было определено с использованием гель-проникающего хроматографа “Knauer Smartline” с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300 × 7.8 мм), средний диаметр пор  $10^4, 10^5 \text{ \AA}$ , детектор – рефрактометр. Калибровка хроматографа выполнена с использованием полистирольных стандартов (Phenomenex),

поэтому для полилактида выполнен пересчет молекулярных масс с поправочным коэффициентом 0.58 [33]. Зафиксировано широкое полимодальное распределение в интервале ММ 580–7100 с пиками около молекулярных масс 1150, 1450, 3500 и 5400.

По оценке  $p_n(r) = \pi^{-1} \sqrt{6N(r)}$   $M_n$  равна  $3.3 \times 10^6$  для микронных капель водного раствора молочной кислоты. Это существенно выше измеренных значений и, возможно, подтверждает высказанное выше предположение, что теоретическая оценка завышает степень полимеризации.

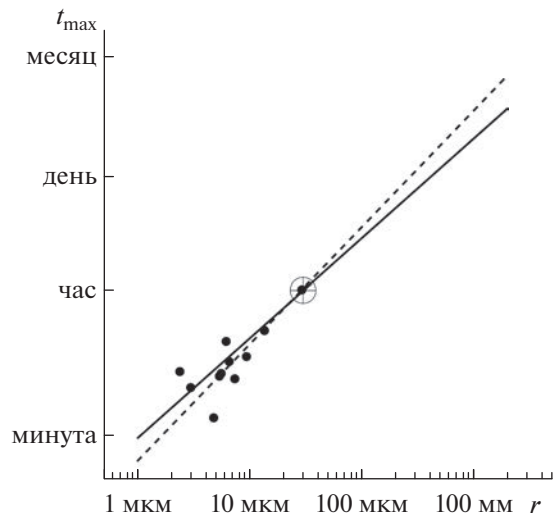


Рис. 2. Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (штриховая) оценка времени достижения максимума скорости поликонденсации  $t_{\max}$  в зависимости от исходного радиуса капли. Теоретическая зависимость нормирована по  $t_{\max}$  для капли радиусом 30 мкм – точка пересечения прямых.

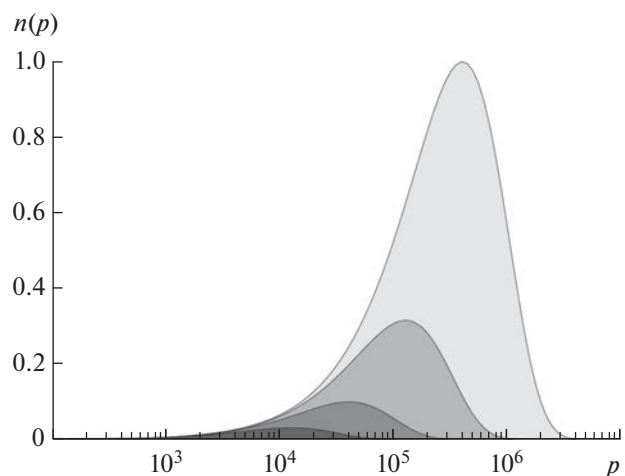


Рис. 3. Последовательность ММР, возникающая при поликонденсации в капле раствора исходным радиусом 10 мкм, с ростом конверсии (времени) при  $\eta = 0.001$  (1.5 мин); 0.01 (3 мин); 0.1 (6 мин); 1 ( $t > 1$  ч).



Моделирование продемонстрировало, что уменьшение размеров капель аэрозоля приводит к заметному ускорению процессов полимеризации, если аэрозоль (спрей) содержит летучие компоненты (растворитель, низкомолекулярные продукты поликонденсации) и нелетучие мономеры. В этом случае капля является микрореактором, в котором конверсия, статистические характеристики образующегося полимера (распределение по размерам, среднечисловая масса) и кинетика процесса определяются размером капель, составом исходного раствора и газовой среды.

Качественное соответствие результатов численного моделирования и экспериментальных наблюдений [13, 22] показало применимость приближения, основанного на лемме о равновесном распределении, для описания кинетики процессов полимеризации в аэрозоле.

Описанные закономерности имеют термодинамическую природу и должны быть характерны для многих процессов полимеризации и поликонденсации, протекающих в аэрозоле (спрее), с участием летучих компонентов. Пример с синтезом полилактида демонстрирует, что в спрее можно проводить процессы поликонденсации в более мягких условиях (без применения катализаторов и нагревания).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института металлоорганической химии РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Levitt N.P., Zhang R., Chen J. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7682.
2. Jang M., Lee S., Kamens R.M. // Atmos. Environ. 2003. V. 37. P. 2125.
3. Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prévôt A. S., Baltensperger U. // Science. 2004. V. 303. P. 1659.
4. Shin D.S., Oh E.K., Kim S.G. // Aerosol Sci. Technol. 1996. V. 24. P. 243.
5. Poostforooshan J., Rennecke S., Gensch M., Beuermann S., Brunotte G.P., Ziegmann G., Weber A.P. // Aerosol Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 1111.
6. Akgün E., Muntean A., Hubbuch J., Wörner M., Sangermano M. // Macromol. Mater. Eng. 2015. V. 300. P. 136.
7. Wortmann A., Kistler-Momotova A., Zenobi R., Heine M.C., Wilhelm O., Pratsinis S.E. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2007. V. 18. P. 385.
8. Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. // Condens. Matter Interphases. 2020. V. 22. №3. P. 397.
9. Cheng Y., Su H., Koop T., Mikhailov E., Pöschl U. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1.
10. Ott E.J.E., Freedman M.A. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 7518.
11. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // Tech. Phys. 2020. V. 65. P. 340.
12. Wei Z., Li Y., Cooks R.G., Yan X. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2020. V. 71. P. 31.
13. Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2023. V. 96. P. 1196.
14. Roshchin D.E., Patlazhan S.A., Berlin A.A. // Eur. Polym. J. 2023. V. 190. P. 112002.
15. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. // Kinet. Catal. 2006. V. 47. P. 836.
16. Alpert P.A., Arroyo P.C., Dou J., Krieger U.K., Steimer S.S., Förster J.D., Ammann M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 20613.
17. Fedoseev V.B. // Tech. Phys. Lett. 2023. V. 49. P. 71.
18. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
19. Andrews G.E. The Theory of Partitions. No. 2. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998.
20. Федосеев В.Б. // Вестн. Нижегородского гос. ун-та. Сер. Химия. 2000. №. 1. С. 146.
21. Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. // Condens. Matter Interphases. 2022. V. 24. №1. P. 101.
22. Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2022. № 12. С. 99.
23. Korolev G.V., Irzhak T.F., Irzhak V.I. // Polymer Science A. 2001. V. 43. №6. P. 594.
24. Roshchin D.E., Patlazhan S.A., Berlin A.A. // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 1. P. 78.
25. Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Schick C., Stepurko E.N., Roganov G.N., Georgieva M.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 9. P. 1491.
26. Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т., Глотова В.Н. // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2017. №. 1. С. 134.
27. Kortsenshteyn N.M., Yastrebov A.K. // Colloid J. 2015. V. 77. P. 38.
28. Pasichnyy M., Shirinyan A., Schmelzer J. // Ukr. J. Phys. 2011. V. 56. №. 2. P. 192.
29. Vengrenovich R.D., Moskalyuk A.V., Yarema S.V. // Semiconductors. 2006. V. 40. № 3. P. 270.
30. Platonov M. P., Grigor'eva F. P., Frenkel S. Y. // Polymer Science USSR. 1980. V. 22. №. 4. P. 980.
31. Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2019, V. 92. P. 1191.
32. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Шалунова А.В., Голых Р.Н., Генне Д.В. // Ползуновский вестник. 2012. №. 3–2. С. 179.
33. Save M., Soum A. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. P. 2591.