

Том 66, Номер 1

ISSN 2308-1147

Январь 2024



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия С

К юбилею академика И.А. Новакова

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 1, серия С, 2024

К юбилею академика И.А. Новакова	3
Влияние состава сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов на свободную энергию и лиофильные свойства покрытий <i>Ю. Д. Григорьева, О. В. Коляганова, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков</i>	5
Полимеры пониженной горючести на основе фосфорсодержащих метакрилатов <i>С. В. Борисов, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, О. И. Тужиков, О. О. Тужиков, Б. А. Бураков, Д. А. Шаповалова, А. Х. Д. Аль-Хамзави, И. А. Новаков</i>	17
Эластомеры на основе бутадиеннитрильного каучука, стабилизированные <i>n</i> -арилзамещенными камфан-2 и фенхан-2-аминами <i>Д.А. Нилидин, М. А. Ваниев, А. А. Вернигора, Данг Минь Тхуи, С. Г. Губин, А. В. Давиденко, Н. А. Салыкин, И. А. Новаков</i>	28
Хлорсульфированный полиэтилен. Особенности структуры и физико-химические свойства <i>А. А. Селезнев, Г. В. Степанов, С. А. Сафронов, Т. П. Алейникова, В. А. Навроцкий</i>	40
Огнетеплозащитные полимерные материалы и покрытия с функционально активными фосфорборазотсодержащими компонентами <i>В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, В. Г. Кочетков</i>	49
Электронный транспорт при импульсном механическом воздействии на композиции полилактида и восстановленного оксида графена <i>А. И. Александров, В. В. Ткачев, В. Г. Шевченко, А. Н. Озерин, С. З. Роговина, А. А. Берлин</i>	67
Соли органических кислот как восстановители в контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома <i>И. Д. Гришин, О. С. Гуляева, Ю. А. Кузнецова, Е. И. Зуева, Д. Ф. Гришин</i>	74
Синтез и фазовое поведение нового кремнийорганического полимера с фрагментами [1] бензотиено[3,2- <i>b</i>][1]бензотиофена в основной цепи <i>И. О. Гудкова, Е. А. Заборин, О. В. Борщев, А. В. Бакиров, С. Н. Чвалун, С. А. Пономаренко</i>	82
Интерполиэлектrolитные комплексы амфифильных полимеров: тот случай, когда последовательность синтеза влияет на свойства <i>П. А. Фетин, А. Е. Минов, И. М. Зорин</i>	93
Влияние состава неионогенных и катионных сополимеров алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и додецилметакрилата на их свойства в растворах <i>Д. М. Каморин, О. А. Казанцев, А. С. Симагин, Д. В. Орехов, М. В. Савинова, И. Р. Арифиллин, А. П. Сивохин</i>	103
Кинетические константы полимеризации изопрена на полицентровом гадолиниевом катализаторе <i>Д.В. Стяжкин, В.М. Янборисов, Н. В. Плотникова, С. В. Колесов</i>	115
Синтез и флокулирующие свойства магнитоуправляемых нанокомпозитов <i>В. Е. Проскурина, Ю. Г. Галяметдинов</i>	125

К ЮБИЛЕЮ АКАДЕМИКА И.А. НОВАКОВА



2 июля 2024 года исполнилось 75 лет академику Российской академии наук Ивану Александровичу Новакову.

Научная, педагогическая и организационная работа Ивана Александровича неразрывно связана с Волгоградским государственным техническим университетом (ВолгГТУ). В период с 1988 по 2014 гг. И.А. Новаков был ректором университета, а с 2014 г. по 2024 г. — Президентом ВолгГТУ, являясь по совместительству заведующим кафедрой Аналитической, физической химии и физико-химии полимеров с 1991 года.

И.А. Новаков имеет множество наград и достижений, в том числе почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации (1998 г.), заслуженный деятель науки Российской Федерации (2004 г.), лауреат премии издательской компании “Наука/Интерпериодика” за лучшую публикацию (2005 г.), почетный работник науки и техники Российской Федерации (2009 г.). И.А. Новаков награжден орденом “За заслуги перед Отечеством” III степени “За большие заслуги в научно-педагогической деятельности, подготовке

высококвалифицированных специалистов и многолетнюю добросовестную работу”.

Иван Александрович — автор более 1500 научных работ, в том числе 7 монографий и 262 патентов. И.А. Новаков является членом редколлегии более десяти научных изданий, среди которых журналы “Высокомолекулярные соединения”, “Журнал прикладной химии”, “Пластические массы”, “Тонкие химические технологии” и др.

И.А. Новаков является председателем диссертационного совета 24.2.282.01 при ВолгГТУ. Под его руководством успешно защищены 56 кандидатских и 12 докторских диссертаций.

Фундаментальные исследования Ивана Александровича разноплановы и актуальны. И.А. Новаковым с коллегами разработаны эластомерные материалы из реакционноспособных олигомеров методом свободно-литьевого формования. Ключевые преимущества данного метода состоят в том, что не требуется применения энергоемкого и металлоемкого оборудования, а физико-химический процесс формирования покрытия реализуется при стандартном давлении и температурных условиях окружающей среды, что предопределило возможность решения актуальных задач в области спортивного строительства при устройстве синтетических покрытий, отвечающих международным стандартам. Получаемые покрытия отличаются высокой стойкостью к атмосферному старению и разрешены к применению как в открытых, так и в закрытых помещениях. Результаты работы внедрены более чем на 3000 спортивных объектов общей площадью более 3 млн м². В 2016 г. авторский коллектив удостоен премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

И.А. Новаковым развито одно из приоритетных направлений современной химии полимеров, связанное с созданием тепло-, термо- и химически устойчивых полимеров на основе каркасных структур. Методы синтеза функциональных производных адамантана были реализованы в НПО “Биолар” (Латвия), адамантансодержащие полиимидные пленки апробированы

в НПО “Пластик” (Москва), а адамантансодержащие сополиамидные волокна прошли успешные испытания в производственных условиях Черниговского ПО “Химволокно”. На основе адамантансодержащих диаминов разработан ассортимент новых оптических клеев со специальным комплексом свойств, которые внедрены на предприятиях радиоэлектронной промышленности. За серию работ в этом направлении И.А. Новаков с коллегами удостоен премии С.В. Лебедева (2007 г.).

Под руководством Ивана Александровича Новакова впервые проведены систематические исследования радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров в присутствии органических пероксидов и соединений — доноров атома водорода, а также матричных систем. Найдены подходы к регулированию кинетических параметров процесса и молекулярных характеристик образующихся полимеров для получения катионных полиэлектролитов, обладающих высокой флокулирующей активностью. Выявленные закономерности позволили разработать оригинальную рецептуру и технологию производства катионного флокулянта КФ-91

и организовать его промышленное производство мощностью 1500 т/год. За эту работу И.А. Новаков с коллегами удостоен в 2004 г. “Премии города-героя Волгограда” в области науки и техники.

Разработана технология получения коагулянта на основе гидроксихлорида алюминия для подготовки воды, получен гигиенический сертификат на подготовку воды хозяйственного назначения и на очистку оборотной воды. Организовано производство коагулянта на АООТ “Волжский азотно-кислородный завод” мощностью 800 т/год.

Под его руководством осуществлены систематические исследования по синтезу ранее не описанных азометиновых соединений, используемых в качестве ускорителей вулканизации, стабилизаторов термоокислительного старения и промоторов адгезии, внедренных на ряде заводов Волжского региона.

Редколлегия и редакция журнала, коллеги и ученики сердечно поздравляют Ивана Александровича с 75-летием и желают ему доброго здоровья и новых творческих успехов.

УДК 541.64:547.39

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ НА СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ И ЛИОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

© 2024 г. Ю. Д. Григорьева^а, О. В. Коляганова^а, В. В. Климов^{а,*}, Е. В. Брюзгин^а,
А. В. Навроцкий^а, И. А. Новаков^а

^аВолгоградский государственный технический университет.

400005 Волгоград, пр. им. Ленина, 28

*e-mail: vicklimov@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 21.03.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

В качестве альтернативы фторированным модификаторам для эффективного снижения свободной энергии поверхности предлагается использование реакционноспособных сополимеров на основе глицидилметакрилата и алкилметакрилатов с различной длиной алкильного заместителя (C6–C18). Показано влияние строения и состава сополимеров на свободную энергию поверхности и работу адгезии к полярным и дисперсионным тестовым жидкостям. На гладкой поверхности полимерные покрытия на основе функциональных сополимеров характеризуются низкими значениями свободной энергии поверхности (до 19 мН/м) и обеспечивают достижение высокогидрофобного состояния смачивания с контактными углами до 105°. Исследована устойчивость супергидрофобного состояния полимерных покрытий на текстурированной поверхности алюминия марки АМГ2М с начальными углами смачивания до 168°¹.

DOI: 10.31857/S2308114724010017, EDN: MGLENB

ВВЕДЕНИЕ

Свободная энергия поверхности является одним из наиболее важных свойств, определяющих смачиваемость, трение и адгезию поверхности субстратов [1–4]. Материалы с низкой поверхностной энергией могут быть использованы в качестве водоотталкивающих, антикоррозионных, противообрастающих и самоочищающихся покрытий [5–8]. В связи с этим одной из актуальных областей исследований является направленное изменение свойств границы раздела фаз, позволяющее управлять лиофильными характеристиками поверхности, в частности придавать привычным материалам водоотталкивающие свойства [9, 10]. В качестве модификаторов поверхности наиболее привлекательным является использование полимеров, которые не только обеспечивают снижение свободной энергии, но и позволяют придать поверхности специфические свойства полимерного материала за счет макромолекулярной структуры и возможности регулирования состава в процессе синтеза.

Смачиваемость является фундаментальным свойством поверхности твердого тела, определяемым межмолекулярными взаимодействиями и характеризующим степень смачивания поверхности каплей жидкости [11]. Количественно смачивание характеризуется контактным углом на границе раздела трех фаз: твердого тела, жидкости и пара [12, 13]. Согласно теории Юнга, применимой только к идеально гладкой поверхности [14], в зависимости от контактного угла твердые поверхности подразделяют на гидрофильные, с углами смачивания до 90°, и гидрофобные, с углами смачивания более 90°.

В зависимости от топографии и химического состава приповерхностного слоя возможно достижение предельных состояний смачивания — супергидрофильности (полное смачивание) и супергидрофобности (полное несмачивание) [15–18]. Влияние шероховатости поверхности на ее смачиваемость описывают две основные теории: модель Вензеля [19, 20] и модель Касси-Бакстера [21, 22]. Для одной и той же топологии поверхности основной вклад в гидрофобные свойства вносит поверхностная энергия подложки, и чем она ниже, тем больше будут контактные углы. Низкая поверхностная энергия

¹ Дополнительные материалы доступны по DOI статьи: 10.31857/S2308114724010017.

снижает работу адгезии и, следовательно, увеличивает водоотталкивающие свойства [23].

Известно, что крайне низкими значениями поверхностной энергии характеризуются полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (порядка 10 мН/м) [24, 25], а также полимеры на основе силанов и метакрилатов с алкильными, фторалкильными и перфторалкильными заместителями [26–30]. Основным ограничением их применения является низкая адгезия к поверхности субстратов.

Наибольший интерес представляют полимерные модификаторы, которые не только обеспечивают снижение поверхностной энергии, но и способны к ковалентному закреплению на поверхности субстрата. Ранее нашей научной группой было исследовано влияние состава реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов на свободную поверхностную энергию и лиофильные свойства полимерных покрытий на их основе [31]. Показано, что на гладкой поверхности покрытия на основе данных сополимеров с содержанием атомов фтора в мономерном звене от 3 до 7 характеризуются значениями свободной энергии поверхности (от 25 до 13 мН/м), сравнимыми с таковыми для полиэдрических олигомерных силсесквиоксанов и перфторакрилатов. Стоит заметить, что, несмотря на признание перфторированных соединений предпочтительными модификаторами для изготовления супергидрофобных поверхностей из-за их низкой свободной поверхностной энергии [32,], их существенным недостатком является дороговизна. Кроме того, необходимо отметить, что одно из актуальных направлений развития современной химии — отказ от перфторированных соединений [34–37].

В качестве альтернативных агентов снижения свободной энергии поверхности могут быть использованы полимеры, содержащие углеводородные заместители. Например, в работе [38] проведено исследование влияния длины алкильного заместителя в ряду полиалкилметакрилатов (С6–С20) на гидрофобные свойства поверхности. Полученные покрытия характеризуются высокогидрофобным состоянием с контактным углом до 120°, недостатком данных систем является формирование покрытий только за счет адгезии. В работе [8] в качестве гидрофобных полимерных агентов синтезированы сополимеры полидиметилсилоксана с рядом алкил(мет)акрилатов, обеспечивающие снижение свободной энергии поверхности до 28,6 мН/м.

В ряде работ авторы не проводят исследования свободной энергии поверхности полимерных покрытий или получают композиционные

покрытия на основе полимерного модификатора с наполнителями, для которых исследование свободной энергии поверхности некорректно. Например, в работе [17] получено супергидрофобное нанокompозитное покрытие с использованием модифицированных наночастиц диоксида кремния и сополимера метилметакрилата и додецилметакрилата. Необходимо отметить, что данные по исследованию других полимеров в качестве эффективных агентов снижения свободной энергии поверхности в литературе представлены фрагментарно (например, полистирол [39], полиметилметакрилат [40]).

В данной работе в качестве альтернативы фторированным модификаторам предлагается применять сополимеры алкилметакрилатов (АлМА) с глицидилметакрилатом (ГМА), являющиеся перспективными агентами снижения свободной энергии поверхности и позволяющие придать модифицированной поверхности гидрофобные свойства. Входящие в состав сополимеров углеводородные заместители АлМА отвечают за снижение поверхностной энергии, а эпоксидные группы обеспечивают ковалентное закрепление модификатора на поверхности субстрата [41–43]. Цель настоящей работы — изучение влияния структуры ряда алкилметакрилатов (С6–С18) и состава сополимеров при варьировании содержания якорного и функционального сомономеров на изменение поверхностной энергии и устойчивость супергидрофобного состояния.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы и реактивы

В исследовании поверхностной энергии использовали предметные стекла для микроскопа размером 20 × 10 мм, а в исследованиях угла смачивания — образцы алюминия марки АМГ2М (с содержанием магния порядка 2%) размером 20 × 10 мм и толщиной 0.8 мм. Растворителями служили метилэтилкетон (99%, ч), метанол (99.5%, х.ч.) фирмы “Вектон”, деионизированная вода, дийодметан (99%) фирмы “Aldrich”, этиленгликоль (99.6 %) фирмы “Компонент-Реактив”, пропиленкарбонат (99.5 %) фирмы “Acros Organics” и соляная кислота (38%) фирмы “Вектон”.

Глицидилметакрилат (ГМА, 97%) перед применением перегоняли под вакуумом при 50°C. Гексилметакрилат (ГеМА), 98%; децилметакрилат (ДМА), 95%; лаурилметакрилат (ЛМА), 96%; тетрадецилметакрилат (ТДМА), 96%; стеарилметакрилат (СМА), 97% и ДАК, 98% фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Синтез статистических сополимеров ГМА и АлМА, и модификация материалов

Статистические сополимеры ГМА и АлМА синтезировали в метилэтилкетоне при мольном соотношениях ГМА : АлМА (9, 4, 2.5, 2, 1.5) : 1 и общей концентрации мономеров 1 моль/л при 70°C в течение 24 ч. Инициатором служил ДАК. Соплимеры ГМА и АлМА высаживали в холодный метанол, затем сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Растворы сополимеров готовили в метилэтилкетоне согласно методике, описанной ранее [44].

Закрепление синтезированных сополимеров на поверхности стекла

Образцы стекла предварительно промывали мыльным раствором, затем дистиллированной водой и сушили в термошкафу при 80°C в течение 30 мин. Далее высушенные стекла подвергали обработке кислородной плазмой низкого давления на приборе фирмы "Diener" модели FemtoPCSE в течение 15 мин при рабочем давлении 0.3 мбар. Очищенные образцы погружали в 3 мас. % растворы сополимеров ГМА и АлМА на 1 ч. Затем стекла извлекали из растворов модификаторов, сушили на воздухе в течение 1 мин для удаления растворителя с поверхности и помещали в чашки Петри для дальнейшей термической обработки при 140°C в течение 1 ч.

Закрепление синтезированных сополимеров на поверхности текстурированного алюминия

Предварительную очистку поверхности алюминия проводили согласно методике [45]. Поверхность алюминия текстурировали путем травления раствором соляной кислоты с концентрацией 5 М. Отмывание от кислоты и продуктов травления осуществляли кипячением в деионизированной воде. Далее образцы алюминия помещали на 40 мин в термошкаф, нагретый до 140°C. Модификацию поверхности алюминия сополимерами ГМА и АлМА проводили по методике, описанной выше для стекол.

Методы исследования

Состав синтезированных сополимеров исследовали на CHNOS-элементном анализаторе фирмы "Vario EL Cube" (Германия) методом "2 мг 70 с". Время анализа одного образца 10 мин, расход He 230 мл/мин, расход O₂ 38 мл/мин, время подачи кислорода 70 с. Температура окислительной и восстановительной колонок составляла 1150° и 850°C соответственно. Соотношение звеньев сомономеров рассчитывали из

измеренного массового содержания углерода в сополимере ω_c по формуле

$$\omega_c(M_1 + M_2) - M_c \times N_{c1} + x \times M_c \times N_{c1}, (1)$$

где M_1 и M_2 – молекулярная масса мономеров, M_c – атомный вес углерода, N_{c1} и N_{c2} – число атомов углерода в сомономерном звене, x – отношение количества звеньев мономера с молекулярной массой M_2 к числу звеньев мономера с молекулярной массой M_1 в сополимере.

Морфологические особенности и химический состав поверхности модифицированных образцов алюминия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Versa 3D" (FEI, США), оснащенном энергодисперсионным микроанализатором "EDAX Apollo X", в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10–80 Па, ускоряющем напряжении 10–20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе "Solver Pro" (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Изображения обрабатывали с помощью программы WSxM [46]. АСМ-анализ выполняли как минимум для трех различных участков на поверхности.

Краевой угла смачивания и поверхностную энергию определяли на приборе фирмы "DataPhysics" марки OCA 15 EC со встроенным программным обеспечением SCA 20 для расчета свободной энергии поверхности и базой данных о поверхностном натяжении различных жидкостей. Измерения проводили путем нанесения капли деионизированной воды, диодметана, этиленгликоля и пропиленкарбоната объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисления угла смачивания сидящей капли по методу Юнга-Лапласа. По результатам шести-восьми измерений вычисляли среднеарифметическое значение контактного угла.

Динамические исследования поведения капли на поверхности модифицированных образцов на длительных интервалах времени выполняли в ячейке, насыщенной водяными парами. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проводить исследования изменения угла смачивания на длительных интервалах времени. Измерения контактного угла выполняли в соответствии с методикой, описанной выше.

Для расчета свободной поверхностной энергии был выбран метод Оуэнса, Вендта, Рабеля и

Кельбла (Owens–Wendt–Rabel–Kaelble), который является стандартной методикой для гидрофобных материалов, использующей значения краевых углов смачивания минимум двух жидкостей [47, 48]. Данный метод является универсальным для полимерных покрытий и позволяет рассчитывать вклады дисперсионной и полярной составляющей. Расчет проводили с помощью программного обеспечения Data Physics SCA 20.

Углы смачивания поверхности, модифицированной сополимерами, определяли для четырех жидкостей с различными значениями дисперсионной и полярной составляющей поверхностного натяжения. В качестве полярной жидкости использовали деионизированную воду, а в качестве дисперсионных жидкостей — дийодметан, этиленгликоль и пропиленкарбонат.

Работу адгезии, т.е. работу, затраченную на преодоление сил сцепления при разделении частиц двух разнородных поверхностей, с точки зрения контактного угла и поверхностного натяжения, рассчитывали с помощью программного обеспечения DataPhysics SCA 20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Придание водоотталкивающих свойств поверхности субстрата возможно за счет многомолекулярной микроструктуры приповерхностного слоя и химического состава поверхности. Необходимо отметить, что независимо от микротекстуры поверхности изменение гидрофобных свойств можно регулировать только варьированием химического состава поверхности, и на гладкой поверхности возможно достижение высокогидрофобного состояния с контактными углами до 120°. Сополимеры на основе алкилметакрилатов, содержащие углеводородные заместители (C6–C18), являются перспективными агентами снижения свободной энергии поверхности и могут быть альтернативой фторированным полимерам. Это обуславливает необходимость изучения свободной энергии поверхности в качестве параметра, определяющего возможность использования функциональных сополимеров для формирования высоко- и супергидрофобных покрытий.

Состав синтезированных сополимеров АлМА и ГМА подтверждали данными элементного анализа. Ранее нами [49] показано, что подобные сополимеры характеризуются невысокими молекулярными массами ($M_n = (40–70) \times 10^3$) и узким ММР ($M_w/M_n = 1.8–2.4$). На основании экспериментальных данных по содержанию углерода и водорода (табл. 1) рассчитан состав сополимеров. Из табл. 1 видно, что сополимеры

Таблица 1. Результаты элементного анализа сополимеров АлМА и ГМА

Сополимер	Содержание АлМА, мол. %	Содержание элементов, %	
		С	Н
Поли(ГеМА-со-ГМА)	37.1	63.8	6.8
	48.1	65.1	7.0
	56.9	66.1	7.4
	61.6	66.6	7.5
	70.0	67.5	7.5
Поли(ДМА-со-ГМА)	25.1	64.4	7.3
	37.7	66.5	7.0
	46.9	67.9	8.5
	56.5	69.3	7.9
	61.3	69.9	8.8
Поли(ЛМА-со-ГМА)	38.0	67.7	8.9
	45.9	68.9	8.7
	51.5	69.8	8.9
	59.8	70.9	9.4
Поли(ТДМА-со-ГМА)	18.1	64.4	7.7
	30.8	67.2	8.2
	45.0	69.8	8.4
	49.2	70.5	9.4
	56.4	71.6	9.4
Поли(СМА-со-ГМА)	19.5	66.0	7.2
	33.2	69.4	8.7
	38.8	70.5	9.2
	52.8	72.9	9.5
	59.6	73.8	9.4

АлМА и ГМА имеют близкие составы, что позволяет сравнивать свойства привитых покрытий на их основе. Сополимеры характеризуются повышенным содержанием функционального мономера, что связано особенностями их синтеза. Установлено, что при одинаковых мольных соотношениях сомономеров при увеличении длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов углерода содержание АлМА в сополимере уменьшается.

Один из ключевых факторов создания супергидрофобных покрытий — использование модификаторов, обеспечивающих снижение свободной энергии поверхности. Так, снижение свободной энергии поверхности до 30–40 мН/м приводит к гидрофобизации поверхности. Важным аспектом при определении свободной энергии поверхности является применение только гладких субстратов, поскольку появление микроструктуры поверхности приводит к изменению углов смачивания, и полученные результаты

Таблица 2. Начальные углы смачивания и поверхностная энергия образцов стекол, модифицированных сополимерами ГМА и АлМА

Модификатор	Содержание АлМА, мол. %	Угол смачивания, град				Свободная энергия поверхности, мН/м	D, мН/м	P, мН/м
		вода	дийодметан	этиленгликоль	пропиленкарбонат			
Исходное стекло	—	29 ± 2	71 ± 1	74 ± 2	68 ± 1	60.99 ± 0.5	1.80 ± 0.2	59.18 ± 0.9
ПолиГМА	0	72 ± 1	33 ± 2	61 ± 1	28 ± 2	37.94 ± 1.0	29.36 ± 0.6	8.58 ± 0.3
Поли(ГМА-со-ГеМА)	37.1	78 ± 2	46 ± 2	59 ± 1	30 ± 3	35.36 ± 1.5	28.5 ± 0.4	6.86 ± 0.7
	48.1	82 ± 1	61 ± 1	62 ± 1	35 ± 3	30.92 ± 0.6	23.56 ± 0.6	7.35 ± 0.2
	56.9	90 ± 1	65 ± 1	68 ± 2	47 ± 2	27.39 ± 1.2	23.27 ± 1.2	4.11 ± 0.1
	61.6	91 ± 1	68 ± 1	68 ± 1	48 ± 1	26.34 ± 3.9	21.84 ± 3.8	4.5 ± 0.2
	70.0	92 ± 1	71 ± 1	73 ± 2	50 ± 1	24.71 ± 0.9	20.25 ± 0.6	4.46 ± 0.6
ПолиГеМА Поли(ГМА-со-ДМА)	100	98 ± 2	60 ± 2	74 ± 1	63 ± 1	26.03 ± 0.3	24.43 ± 0.2	1.6 ± 0.3
	25.1	90 ± 1	47 ± 2	66 ± 2	42 ± 2	33.5 ± 1.1	31.11 ± 0.4	2.39 ± 0.6
	37.7	91 ± 2	66 ± 1	70 ± 2	52 ± 1	25.97 ± 0.8	21.63 ± 0.7	4.34 ± 1.6
	46.9	91 ± 2	70 ± 2	72 ± 2	54 ± 2	24.4 ± 1.4	19.71 ± 0.6	4.68 ± 1.6
	56.5	92 ± 1	70 ± 2	72 ± 2	58 ± 1	23.76 ± 1.4	19.07 ± 0.1	4.69 ± 1.4
ПолиДМА	61.3	92 ± 1	73 ± 2	73 ± 1	58 ± 2	22.91 ± 0.9	18.02 ± 0.6	4.89 ± 0.3
	100	99 ± 2	67 ± 1	85 ± 1	72 ± 2	20.46 ± 0.5	18.44 ± 0.2	2.02 ± 0.4
	38.0	94 ± 2	70 ± 1	71 ± 1	53 ± 1	24.87 ± 0.2	21.52 ± 0.8	3.35 ± 1.0
	45.9	95 ± 2	72 ± 2	73 ± 2	53 ± 1	23.54 ± 0.9	19.95 ± 0.9	3.59 ± 0.2
	51.5	95 ± 2	74 ± 1	73 ± 1	59 ± 2	22.66 ± 0.7	18.85 ± 0.4	3.81 ± 0.4
ПолиЛМА	59.8	96 ± 1	75 ± 2	74 ± 2	61 ± 2	21.87 ± 1.0	18.34 ± 0.7	3.53 ± 0.1
	100	100 ± 3	75 ± 1	85 ± 1	73 ± 1	18.4 ± 0.4	15.95 ± 0.1	2.45 ± 0.6
	18.1	96 ± 1	55 ± 1	70 ± 1	55 ± 1	29.39 ± 0.3	27.93 ± 0.2	1.46 ± 0.2
	30.8	100 ± 1	70 ± 1	73 ± 1	57 ± 1	24.47 ± 0.4	22.73 ± 0.2	1.74 ± 0.1
	45.0	100 ± 1	73 ± 1	74 ± 1	59 ± 1	23.33 ± 0.4	21.42 ± 0.2	1.91 ± 0.2
Поли(ГМА-со-ТДМА)	49.2	100 ± 1	74 ± 1	75 ± 1	60 ± 1	22.48 ± 0.3	20.47 ± 0.1	2.01 ± 0.2
	56.4	101 ± 2	76 ± 1	75 ± 1	67 ± 1	20.85 ± 0.3	18.66 ± 0.4	2.19 ± 0.4
	100	103 ± 1	76 ± 1	92 ± 1	75 ± 1	16.93 ± 0.5	14.93 ± 0.4	1.99 ± 0.1
	19.5	99 ± 2	56 ± 1	71 ± 1	57 ± 2	29.72 ± 0.4	28.87 ± 0.1	0.84 ± 0.4
	33.2	101 ± 2	69 ± 2	75 ± 1	61 ± 2	23.83 ± 0.9	22.3 ± 0.6	1.53 ± 0.3
ПолиТДМА Поли(ГМА-со-СМА)	38.8	102 ± 1	73 ± 2	76 ± 1	68 ± 1	21.63 ± 0.9	20.05 ± 0.9	1.58 ± 0.1
	52.8	103 ± 2	74 ± 1	76 ± 1	68 ± 2	21.27 ± 0.6	19.74 ± 0.2	1.53 ± 0.4
	59.6	103 ± 1	78 ± 2	78 ± 1	70 ± 1	19.67 ± 1.3	17.81 ± 1.2	1.87 ± 0.1
	100	107 ± 2	68 ± 1	81 ± 2	69 ± 2	23.29 ± 1.1	22.85 ± 1.0	0.44 ± 0.1
	100	107 ± 2	68 ± 1	81 ± 2	69 ± 2	23.29 ± 1.1	22.85 ± 1.0	0.44 ± 0.1

Примечание. D – дисперсионная составляющая; P – полярная составляющая.

будут некорректными и не будут воспроизводиться на субстратах с другой шероховатостью. Поэтому в качестве модельной подложки для изучения влияния структуры и состава сополимера на свободной энергии поверхности использовали минеральное стекло с нанесенным полимерным покрытием. Контактные углы определяли для четырех жидкостей с известными значениями

дисперсионной D и полярной P компонент поверхностного натяжения σ (взятыми из базы данных программного обеспечения Data Physics SCA 20): вода ($\sigma = 72.3$ мН/м, D = 18.7, P = 53.6); дийодметан ($\sigma = 50.8$ мН/м, D = 49.5, P = 1.3); этиленгликоль ($\sigma = 48.0$ мН/м, D = 29.0, P = 19.0); пропиленкарбонат ($\sigma = 41.03$ мН/м, D = 28.14, P = 12.89).

Поверхность исходного минерального стекла является гидрофильной и характеризуется высокой свободной энергией поверхности. Прививка сополимеров на основе ГМА и АлМА позволяет снизить свободную энергию поверхности более чем в 1.5–2 раза (в зависимости от соотношения мономерных звеньев) по сравнению с покрытием на основе гомополимера ГМА, а также увеличить контактный угол для всех тестовых жидкостей (табл. 2).

Необходимо отметить, что покрытия на основе сополимеров гексилметатакрилата имеют достаточно высокую свободную энергию поверхности. Только при мольном содержании ГеМА более 50% наблюдается снижение свободной энергии поверхности до значений менее 30 мН/м и достижение угла смачивания водой около 90°. Увеличение содержания функционального сомономера АлМА до 60–70% приближает полную свободную энергию поверхности сополимеров к таковой для гомополимеров АлМА. Например, разница в свободной энергии поверхности для сополимера поли(СМА-*co*-ГМА) и гомополимера поли(СМА) составляет всего 3 мН/м. Максимальный угол смачивания водой наблюдается на гладкой поверхности, модифицированной гомополимером полиСМА, и составляет 107°. При одинаковых соотношениях сомономеров важный вклад в снижение поверхностной энергии вносит увеличение длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов, разница в свободной энергии поверхности для сополимеров близких составов составляет порядка 10 мН/м. Самое низкое значение свободной энергии поверхности (19.67 мН/м) характерно для полимерного покрытия на основе сополимера поли(СМА-*co*-ГМА), что сравнимо со свободной энергией поверхности для полимерных покрытий с небольшим содержанием фтора в элементарном звене [31]. Потенциально данные составы могут быть использованы для получения супергидрофобных покрытий на микротекстурированных подложках, но необходимо проведение дополнительных исследований устойчивости супергидрофобного состояния.

Основной вклад в свободную энергию поверхности покрытий на основе АлМА вносит дисперсионная составляющая. При увеличении длины углеводородного заместителя и мольного содержания АлМА в составе сополимера увеличивается вклад дисперсионной составляющей. Так, для сополимеров на основе СМА она составляет от 96 до 99% от полной поверхностной энергии. Однако покрытия на основе ГеМА даже при повышенном содержании функционального мономера характеризуются увеличенными значениями полярной составляющей (до 4.65 мН/м). При этом для гомополимера ГМА

полярная составляющая значительно больше (8.58 мН/м), что составляет 23% от полной поверхностной энергии. Таким образом, предлагаемые нами гидрофобные покрытия не смачиваются полярными жидкостями, в то время как исходная подложка (контактный угол на поверхности немодифицированного минерального стекла составляет $29^\circ \pm 2^\circ$) и подложка, модифицированная гомополимером ГМА, имеют гидрофильную природу. Важно отметить, что сополимеры на основе АлМА амфифильны и ввиду природы функционального мономера склонны к смачиванию неполярными жидкостями, что накладывает ограничения, связанные с возможностью загрязнения поверхности углеводородами, но позволяет их использовать в качестве материалов со специальными свойствами, например, для избирательной сорбции и разделения водомасляных смесей.

На рис. 1 представлены зависимости работы адгезии от содержания АлМА в сополимере для полярной (вода) и дисперсионной (этиленгликоль) жидкости (полные данные приведены в Дополнительных материалах на рис. 1). Для всех исследуемых покрытий наибольший вклад в уменьшение работы адгезии вносит увеличение длины углеводородного заместителя в мономерном звене. Например, для поли(ГеМА-*co*-ГМА) и поли(СМА-*co*-ГМА) при близком содержании АлМА в сополимере разница в работе адгезии по воде составляет порядка 15 мН/м (по этиленгликолю — 11 мН/м). При увеличении содержания АлМА в сополимере более 60 мол. % наблюдаемая работа адгезии стремится к значению, характерным для гомополимеров.

Для исследования влияния состава сополимеров на супергидрофобные свойства обязательным условием является наличие иерархической структуры приповерхностного слоя субстрата. В качестве модельной подложки использовали алюминиевый сплав марки АМГ2М (с содержанием магния порядка 2%), выбор которого обусловлен рядом характеристик, обеспечивающих широкое применение в различных отраслях промышленности (судо- и авиастроение, химическая и пищевая промышленность, строительство, транспорт и энергетика). Микротекстурирование поверхности алюминия проводили травлением в соляной кислоте, при котором формируется иерархическая шероховатость, состоящая из комбинации микровыступов с ячеистой наноструктурой (рис. 2).

Детальное изучение морфологических особенностей поверхности алюминия проводили методом атомно-силового микроскопии (в Дополнительных материалах представлена табл. 1 всех образцов). Из данных табл. 1 видно,

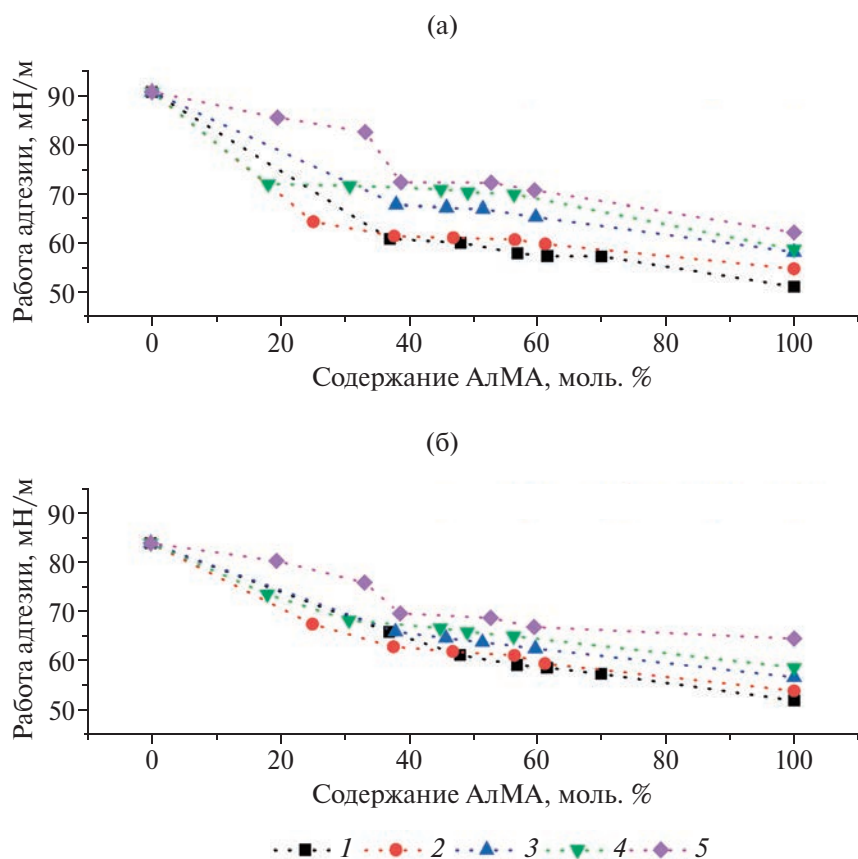


Рис. 1. Работа адгезии воды (а) и этиленгликоля (б) на поверхности стекол, модифицированных сополимерами поли(ГеМА-со-ГМА) (1), поли(ДМА-со-ГМА) (2), поли(ЛМА-со-ГМА) (3), поли(ТДМА-со-ГМА) (4) и поли(СМА-со-ГМА) (5) в зависимости от содержания АлМА в сополимере. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

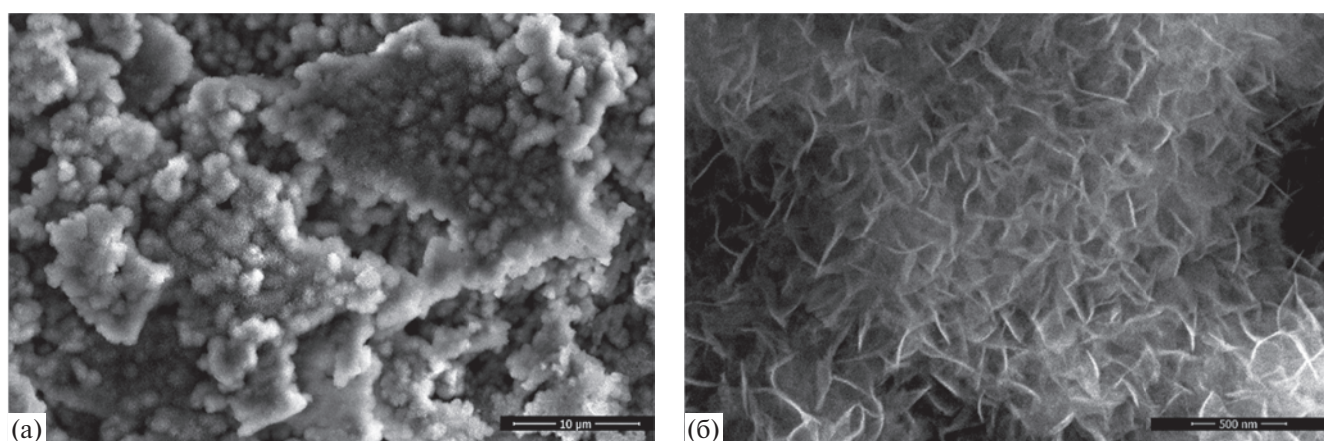


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения текстуры поверхности алюминия, образуемой в результате травления в 5 М НСl. Увеличение 8000 (а) и 120000 (б).

что исходный алюминий имеет гладкую поверхность со средней шероховатостью до 87 нм и небольшими перепадами высот, возникшими в результате проката пластин. В результате травления алюминия в растворе соляной кислоты

образуется шероховатая поверхность (рис. 3а, 3б) с развитой микро- и наноструктурой, по сравнению с исходным гладким алюминием средняя шероховатость увеличивается более чем в 8 раз.

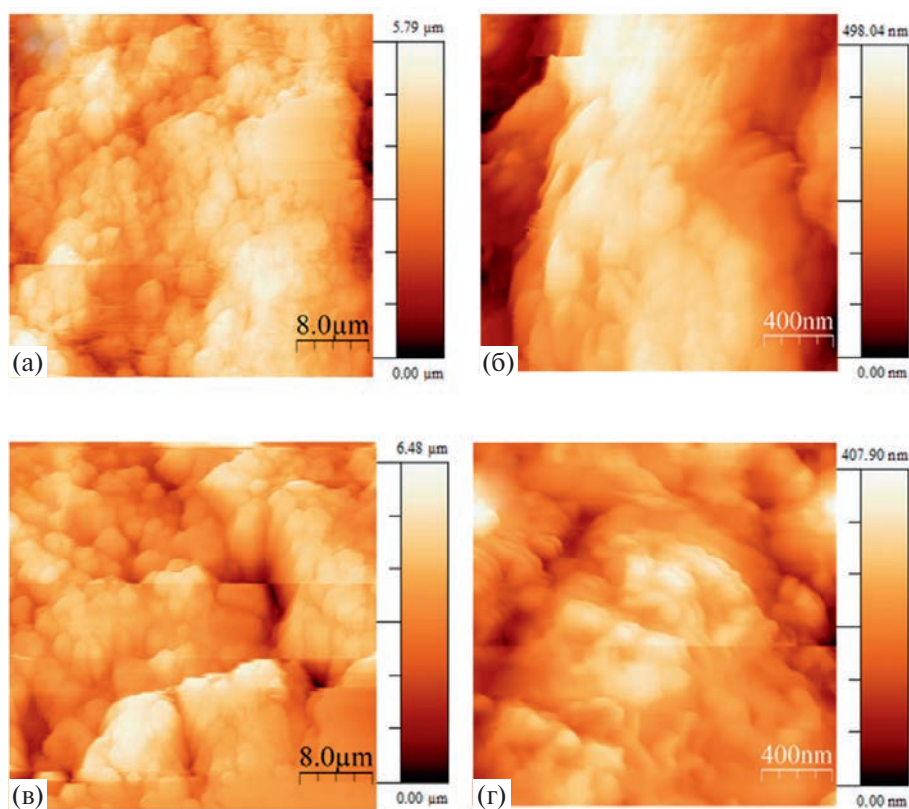


Рис. 3. АСМ-изображение текстурированной поверхности алюминия до (а, б) и после модификации (в, г). Масштабная метка 8 мкм (а, в) и 400 нм (б, г).

Изменения видны как при большом, так и при малом приближении (анализ областей различной площади). В результате прививки функциональных сополимеров формируется тонкое и равномерное покрытие, которое, по данным сканирующей электронной микроскопии [42], не приводит к изменению текстуры поверхности. Однако результаты АСМ (рис. 3в, 3г; табл. 1) свидетельствуют о незначительном снижении средней шероховатости на микро- и нанообъектах.

Первоначальную оценку гидрофобных свойств поверхности, модифицированной сополимерами ГМА и АлМА, проводили путем измерения углов смачивания (табл. 2). Покрытия на основе синтезированных функциональных сополимеров на гладкой поверхности (модельная подложка — минеральное стекло) обладают гидрофобными свойствами с углами смачивания до 111° . В случае микротекстурированных субстратов (после текстурирования поверхность алюминия характеризуется полным растеканием капли) низкая свободная энергия поверхности полимерных покрытий на основе сополимеров АлМА и ГМА (от 35 до 19 мН/м) обеспечивает достижение супергидрофобных свойств с углами смачивания от 158° до 168° . Необходимо

отметить, что свободная энергия поверхности покрытия на основе гомополимера ГМА составляет 37.94 мН/м, что недостаточно для придания поверхности супергидрофобного состояния (угол смачивания составляет $144^\circ \pm 2^\circ$).

В работе проводили исследование влияния структуры и состава покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата с алкилметакрилатами с разным содержанием функционального сомономера на устойчивость высоко- и супергидрофобного состояния (рис. 4, 5). На рис. 4 видно, что для полимерных покрытий на гладкой поверхности минерального стекла состояние смачивания является стабильным. Так, через 14 ч контакта капли воды с поверхностью покрытий наблюдается незначительное уменьшение угла смачивания и выход на плато.

Однако высокие начальные углы смачивания не гарантируют устойчивость супергидрофобных свойств во времени, так как супергидрофобность — по своей природе неустойчивое состояние: при длительных контактах капель воды с супергидрофобной поверхностью возможно изменение режима смачивания, сопровождающееся уменьшением угла смачивания. Это

может быть следствием проникновения воды внутрь шероховатости или взаимодействием с кислородсодержащими группами на дефектных участках покрытия с образованием новой поверхности смачивания. Оценку устойчивости супергидрофобного состояния проводили по комплексному анализу параметров смачивания: угла смачивания, поверхностного натяжения, объема и диаметра контакта капли (результаты для ряда сополимеров АлМА и ГМА с содержанием функционального сомономера в диапазоне 56.4–61.6 мол. % представлены на рис. 2 в Дополнительных материалах).

Результаты, приведенные на рис. 5, показывают, что с увеличением длины углеводородного заместителя и содержания гидрофобного сомономера в составе сополимера наблюдается повышение устойчивости супергидрофобного состояния. Наибольшая стабильность наблюдается при использовании в качестве функционального сомономера СМА, у которого длина углеводородного заместителя максимальна, при содержании 59.8 мол. %. Угол смачивания после 24 ч контакта составляет 159°. Спустя 24 ч эксперимента изменение объема капли не превысило 8%, поверхностное натяжение капли воды незначительно уменьшается и в течение первых 10 ч выходит на плато при 69 мН/м, что может быть вызвано испарением и уменьшением объема капли, приводящим к увеличению концентрации веществ, снижающих натяжение на поверхности капли.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 2, позволяет выявить некоторые особенности смачивания: объем капель воды изменяется незначительно, наблюдается увеличение контактного диаметра и уменьшение углов смачивания. Это обусловлено установлением равновесия между текстурированным покрытием и атмосферой, насыщенную парами воды, а также гидрофиллизацией поверхности (испарение

капли; образование на поверхности покрытия тонкой смачивающей/адсорбционной пленки воды; гидратацией поверхности полимера; набуханием полимерного покрытия) [50]. Адсорбция воды на поверхности исследуемых гидрофобных покрытий может быть вызвана наличием центров адсорбции, роль которых способны выполнять полярные группы, присутствующие в сополимерах. Отметим, что входящий в состав сополимеров ГМА выполняет функцию якорного соединения и необходим для ковалентного закрепления модификатора на поверхности субстрата. Таким образом, с уменьшением содержания гидрофобного мономера в сополимере и размера углеводородного заместителя, выполняющего экранирующую функцию, повышается относительное количество кислородсодержащих функциональных групп, приводящих к адсорбции молекул воды и образованию водородных связей. Стоит отметить, что при содержании в сополимере поли(ГМА-со-ГеМА) 37% ГеМА наблюдается резкое уменьшение углов смачивания до 100° за 10 часов контакта, а покрытие на основе сополимера поли(ГМА-со-СМА) с подобным составом обеспечивает сохранение супергидрофобного состояния более 24 ч.

Данные рассуждения можно проиллюстрировать зависимостью изменения угла смачивания за время контакта от свободной энергии полимерного покрытия (рис. 6). Сопоставление результатов позволяет сделать вывод, что уменьшение свободной энергии поверхности при повышении содержания функционального мономера в сополимере (рис. 6а) и увеличении длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов (рис. 6б) приводит к уменьшению абсолютного значения разницы между начальными и конечными углами смачивания в условиях длительного контакта капли воды с поверхностью.

Таким образом, свободную энергию поверхности можно использовать не только для оценки

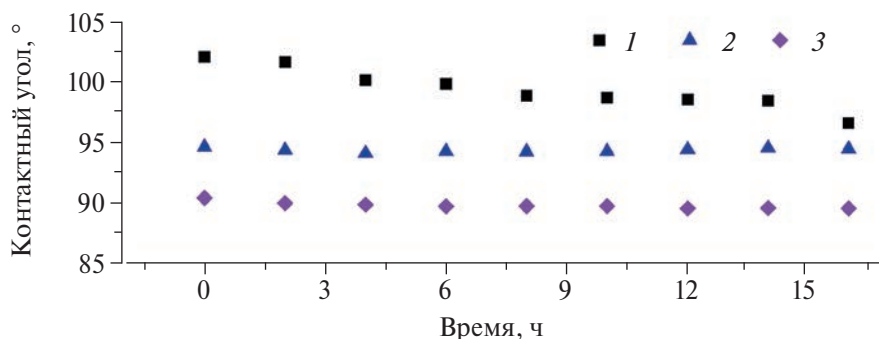


Рис. 4. Зависимость угла смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью минерального стекла, модифицированного поли-(ГМА-со-СМА) с содержанием СМА 59.6 мол. % (1), поли(ГМА-со-ЛМА) с содержанием ЛМА 59.8 мол. % (2) и поли(ГМА-со-ГеМА) с содержанием ГеМА 61.6 мол. % (3).

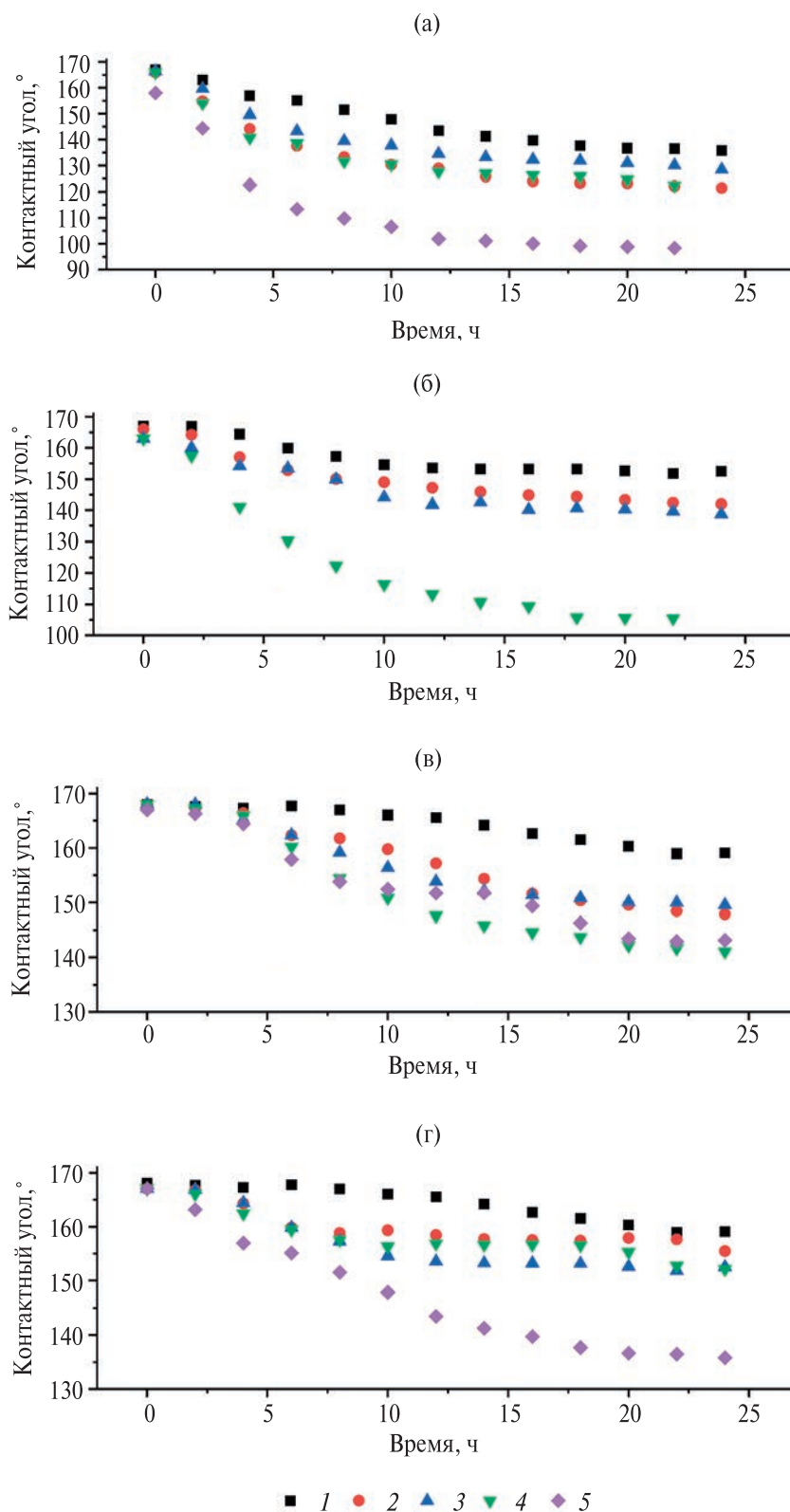


Рис. 5. Зависимость угла смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью текстурированного алюминия, модифицированного поли(ГМА–*co*–ГеМА) с содержанием АлМА 70 (1), 61.6 (2), (3) 56,9; (4) 48,1 и (5) 37,1 мол. % (а); поли(ГМА–*co*–ЛМА) с содержанием АлМА 59.8 (1), 51.5 (2), 45.9 (3) и 38.0 мол. % (4) (б); поли(ГМА–*co*–СМА) с содержанием АлМА 59.6 (1), 52.8 (2), 38.8 (3), 33.2 (4) и 19.5 мол. % (5) (в), а также сополимерами поли(ГМА–*co*–СМА) (1), поли(ГМА–*co*–ТДМА) (2), поли(ГМА–*co*–ЛМА) (3), поли(ГМА–*co*–ДМА) (4) и поли(ГМА–*co*–ГеМА) (5) с содержанием функционального сомономера 56.4–61.6 мол. % (г).

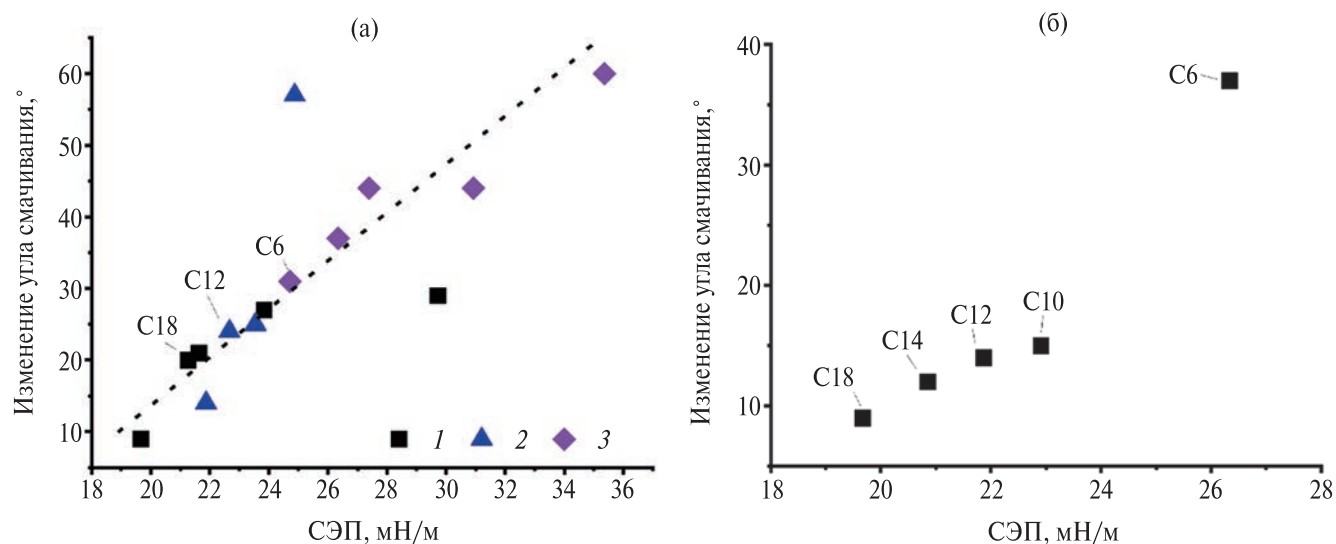


Рис. 6. Изменение угла смачивания после 24 ч контакта капли воды с поверхностью текстурированного алюминия в зависимости от свободной поверхностной энергии при варьировании содержания АлМА в сополимере для поли(ГМА-co-СМА) (1), поли(ГМА-co-ЛМА) (2) и поли-(ГМА-co-ГеМА) (3) (а), а также для ряда сополимеров АлМА и ГМА с содержанием функционального сомономера 56.4–61.6 мол. % (б).

начальных лиофильных свойств поверхности, но и в качестве характеристики устойчивости супергидрофобного состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования полимерных покрытий на основе ряда сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов при варьировании длины углеводородного заместителя (C6–C18) и содержания гидрофобного сомономера показано влияние свободной энергии поверхности на лиофильные свойства модифицированных субстратов. Полимерные покрытия на основе сополимеров АлМА и ГМА на гладком субстрате обеспечивают низкую свободную энергию поверхности в интервале от 35.4 до 19.7 мН/м, что сравнимо со свободной энергией поверхности (25–13 мН/м) функциональных сополимеров на основе фторалкилметакрилатов с небольшим содержанием фтора (3–7 атомов) в элементарном звене. Соплимеры АлМА и ГМА обеспечивают достижение супергидрофобных свойств на поверхности текстурированного алюминия с углами смачивания от 158° до 168° и демонстрируют стабильность супергидрофобного состояния при длительных контактах с водой. Наименьшее значение свободной энергии поверхности, равное 19,67 мН/м, и наибольшая стабильность супергидрофобного состояния с углами смачивания до 159° после 24 ч контакта характерны для покрытия на основе сополимера поли(ГМА-co-СМА). Показано, что свободную

энергию поверхности можно использовать в качестве параметра при оценке устойчивости супергидрофобности полимерного покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cazacu M., Racles C., Alexandru M., Ioanid A., Vlad A. // *Polymer International*. 2009. V. 58. P. 697–702.
2. Cengiz U., Gengec N.A., Erbil H.Y. // *Colloid and Polymer Science*. 2013. V. 291, P. 641–652.
3. Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P. J. // *Progress in Polymer Science*. 2009. V. 34. P. 948–968.
4. Abdul-Kader A.M., Turos A., Radwan R.M., Kellany A.M. // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 7786–7790.
5. Zhou Y., Li M., Zhong X., Zhu Z., Deng P., Liu H. // *Ceramics International*, 2015. V. 41. P. 5341–5347.
6. Lafuma A., Quéré D. // *Nature Materials*. 2003. V. 2. P. 457–460.
7. Zhang X., Liu Z., Zhang X., Li Y., Wang H., Wang J., Zhu Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 343. P. 699–707.
8. Semsarzadeh M.A., Ghahramani M. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2017. V. 56. P. 1923–1936.
9. Erbil H.Y. // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 2493–2509.
10. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. // *Russian Chemical Reviews*. 2008. V. 77, P. 583–600.

11. Slepickova Kasalkova N., Slepicka P., Kolska Z., Svorcik V. In *Wetting and Wettability InTech*. 2015.
12. Fujinami A., Matsunaka D., Shibutani Y. // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 716–720.
13. Kung C.H., Sow P.K., Zahiri B., Mérida W. // *Advanced Materials Interfaces*. 2019. V. 6. P. 1900839.
14. Morra M., Occhiello E., Garbassi F. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1990. V. 32. P. 79–116.
15. Erbil H.Y., Demirel A.L., Avci Y., Mert O. // *Science*. 2003. V. 299. P. 1377–1380.
16. Mahadik S.A., Mahadik D.B., Parale V.G., Wagh P.B., Gupta S., Venkateswara Rao A. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, V. 62, P. 490–494.
17. Pourjavadi A., Esmaili H., Nazari M. // *Polymer Bulletin*. 2018. V. 75. P. 4641–4655.
18. Bhushan B., Jung Y.C. // *Progress in Materials Science*. 2011. V. 56. P. 1–108.
19. Wenzel R.N. // *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*. 1949. V. 53. P. 1466–1467.
20. Rosario R., Gust D., Garcia A. A., Hayes M., Taraci J.L., Clement T., Dailey J.W., Picraux S.T. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 12640–12642.
21. Wu X., Zheng L., Wu D. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 2665–2667.
22. Cassie A.B.D., Baxter S. // *Nature*. 1945. V. 155. P. 21–22.
23. Wu X.H., Liew Y.K., Mai C.-W., Then Y.Y. // *International Journal of Molecular Sciences*. 2021. V. 22. P. 3341.
24. Mabry J.M., Vij A., Iacono S.T., Viers B.D. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. P. 4137–4140.
25. Tuteja A., Choi W., Mabry J.M., McKinley G.H., Cohen R.E. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. V. 105. P. 18200–18205.
26. Caliskan T.D., Luzinov I. // *Journal of Polymer Research*. 2020. V. 27.
27. Lyu Z., An Q., Qin P., Li W., Wang X. // *RSC Advances*. 2019. V. 9. P. 4765–4770.
28. Puukilainen E., Pakkanen T.A. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2005. V. 43. P. 2252–2258.
29. Goharshenas Moghadam S., Parsimehr H., Ehsani A. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. V. 290. P. 102397.
30. Widati A.A., Fahmi M.Z., Sakti S.C.W., Budiantanti T.A., Purbaningtias T.E. // *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2022. V. 6. P. 110.
31. Klimov V.V., Kolyaganova O.V., Bryuzgin E.V., Navrotsky A.V., Novakov I.A. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1960.
32. Ye Z., Chen Y., Yang X., Hu W., Ye H. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. V. 514. P. 251–259.
33. Yang H., Pi P., Yang Z., Lu Z., Chen R. // *Applied Surface Science*. 2016. V. 388, P. 268–273.
34. Lau C., Anitole K., Hode C., Lai D., Pfahles-Hutchens A., Seed J. // *Toxicological Sciences*. 2007. V. 99. P. 366–394.
35. Wang Y., Guo J., Sumita Shi, C. Zhu, Q. Li, C. Pang W. // *Water*. 2022. V. 14. P. 3919.
36. Kotthoff M., Bücking M. // *Frontiers in Chemistry*. 2018. V. 6.
37. Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R. et al. // *Russian Chemical Reviews*. 2022. V. 91.
38. Okouchi M., Yamaji Y., Yamauchi K. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 1156–1159.
39. Neto A.I., Meredith H.J., Jenkins C.L., Wilker J.J., Mano J.F. // *RSC Advances*. 2013. V. 3. P. 9352.
40. Ma Y., Cao X., Feng X., Ma Y., Zou H. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 7455–7460.
41. Zdyrko B., Swaminatha Iyer K., Luzinov I. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 272–279.
42. Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Navrotsky A. V., Novakov I.A. // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 25. P. 101255.
43. Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Kharlamov V.O., Grudanova A.D., Navrotskii A.V., Novakov I.A. // *Polymer Science – Series B*. 2019. V. 61. P. 725–734.
44. Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Repin S.A., Navrotsky A.V., Novakov I.A. // *Applied Surface Science*. 2017. V. 419. P. 454–459.
45. Bryuzgin E. V., Klimov V.V., Zaytsev S.D., Nikolitchev D.E., Navrotsky A.V., Novakov I.A. // *Russian Chemical Bulletin*. 2014. V. 63. P. 1610–1614.
46. Cojocar P., Magagnin L., Gomez E., Vallés E. // *Materials Letters*. 2011. V. 65. P. 3597–3600.
47. Owens D.K., Wendt R.C. // *Journal of Applied Polymer Science*. 1969. V. 13. P. 1741–1747.
48. Kaelble D.H. // *The Journal of Adhesion*. 1970. V. 2. P. 66–81.
49. Bryuzgin E., Klimov V., Le M. D., Navrotsky A., Novakov I. // *Fibers and Polymers*. 2020. V. 21. P. 1032–1038.
50. Denman N., Emel'yanenko A. M., Serenko O. A., Boinovich L. B. // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. P. 581–589.

УДК 541.64:547.39

ПОЛИМЕРЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ

© 2024 г. С. В. Борисов^{а,*}, М. А. Ваниев^а, А. Б. Кочнов^а, О. И. Тужиков^а,
О. О. Тужиков^а, Б. А. Буравов^а, Д. А. Шаповалова^а, А. Х. Д. Аль-Хамзави^а, И. А. Новаков^а

^аВолгоградский государственный технический университет

400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Для снижения горючести полимеров широкое распространение получили функциональные антипирены, среди которых особое место занимают фосфорсодержащие метакрилаты. Несмотря на хорошо проработанные вопросы синтеза и их использования, поиск новых мономеров такого класса остается актуальным благодаря их эффективности, экологичности и ряду других причин. В настоящем обзоре систематизированы результаты исследований последних лет, касающиеся фосфорсодержащих полимеризационноспособных мономеров метакрилатного ряда, при использовании которых удастся снизить горючесть получаемых материалов и композитов.

DOI: 10.31857/S2308114724010028, EDN: MGLCBJ

В настоящее время к полимерам, предъявляются высокие требования касательно огнестойкости [1]. В этой связи имеет место необходимость создания материалов, которые будут соответствовать всем современным стандартам, а также превосходить по свойствам уже имеющиеся аналоги. Актуальность данного научного направления подтверждается большим количеством научных работ [2–4], посвященных этой тематике.

В зависимости от химического строения антипирены могут предотвращать и/или подавлять процессы горения путем химического, физического или комбинированного воздействия в газовой или конденсированной фазе. Они могут влиять на отдельные стадии высокотемпературного пиролиза, воспламенения и распространения пламени в ходе процесса горения [8–10].

Наиболее распространенным способом снижения горючести полимерного материала является введение антипиренов в процессе изготовления полимерных материалов. Существует деление антипиренов на инертные, химически активные (реакционноспособные) и аддитивные (механически совмещаются с полимерами с образованием однородной физической смеси и не вступают с ними в реакцию). При взаимодействии химически активных антипиренов с полимером образуется новый полимер, отличный от исходного

по составу и химической структуре. Инертные антипирены не вступают в реакцию с полимером, но образуют с ним физически однородную смесь; кроме того, это может влиять на физическую структуру полимерного материала [10–13].

Одним из эффективных методов снижения горючести является синтез полимеров на основе фосфорсодержащих (мет)акрилатов, нашедших применение в качестве и модификаторов, и полимерных связующих [6–12]. Наличие химических связей между молекулами антипирена и полимерной матрицей приводит не только к улучшению таких важных свойств исходных высокомолекулярных соединений, как огнестойкость, гидрофильность, термостабильность, но и позволяет получать полимерные материалы, способные к ионному обмену, сорбции ионов переходных металлов из растворов, а также синтезировать полимеры, обладающие окислительно-восстановительными свойствами и биологической активностью [15]. К тому же в данном случае процессы миграции, экссудации или вымывания замедлителей горения исключаются, и их содержание в материале остается постоянным в ходе всего периода эксплуатации [16]. Также фосфорсодержащие антипирены могут оказывать синергетическое воздействие в полимерных материалах при наличии других антипиренов, при этом их воздействие на окружающую

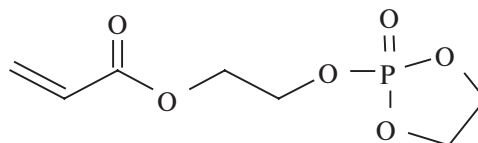
среду будет незначительно [17–22]. Данный факт усилил интерес к исследованию синтеза и (со)полимеризации фосфор- и галоидсодержащих мономеров, особенно производных акриловой и метакриловой кислот. Работы, в области синтеза сополимеров фосфорсодержащих (мет)акрилатов показали, что мономеры данного класса активно вступают в реакцию сополимеризации с образованием высокомолекулярных соединений. Большинство исследований носит прикладной характер и имеет целью получение сополимеров с пониженной горючестью на основе широко применяемых в промышленности непредельных соединений: стирола, алкилакрилатов, винилацетата, ненасыщенных полиэфиров и т.д.

Анализ литературных данных о сополимеризации фосфорорганических мономеров, в том числе производных (мет)акриловых кислот показывает, что синтез полимеров по радикальному механизму осуществляют в присутствии традиционных инициаторов: 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропана, пероксидов бензоила и ди-*трет*-бутила, ДАК, персульфатов калия или аммония, окислительно-восстановительных систем. Гомополимеры и сополимеры (мет)акриловых фосфорсодержащих мономеров представляют собой стеклообразные или каучукоподобные вещества, как правило, лишь ограниченно набухающие в полярных растворителях. Физико- и термомеханические показатели (со)полимеров фосфорсодержащих (мет)акрилатов существенно зависят от строения мономеров. При увеличении алкильных заместителей у атома фосфора температура стеклования полимеров закономерно снижается в исследованных группах мономеров. Полимеры, полученные на основе производных трехвалентного фосфора, имеют более высокую температуру стеклования, чем соответствующие полимеры непредельных производных пятивалентного фосфора [23]. С увеличением доли звеньев фосфорсодержащих мономеров в макромолекулах сополимеров со стиролом и метилметакрилатом снижаются температура стеклования, тепло- и термостойкость, механические характеристики полимеров [1, 24].

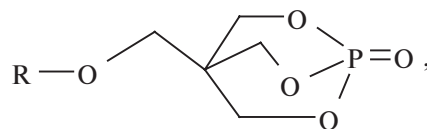
Авторами [25] установлено, что сополимер 2-метакрилоксиэтилфенил-фосфата с метилметакрилатом только в случае содержания фосфора ≥ 2.17 мас. % может эффективно ингибировать горение. В работе [26] при исследовании свойств фосфорсодержащих полимеров, в том числе полученных статистической сополимеризацией метилметакрилата и стирола с фосфорорганическими акриловыми мономерами, показано, что при увеличении содержания фосфора в сополимерах возрастает их кислородный индекс. При количестве фосфора в полимере 10.6%

достигаемое значение кислородного индекса составляет 36 об. %.

Ряд новых фосфорсодержащих метакрилатных мономеров был синтезирован Л. Сонг и Х. Ченг с сотрудниками на основе гидроксиэтилакрилата. В работе [27] реакцией фенилдихлорфосфата с этилендиамином и гидроксиэтилакрилатом был синтезирован мономер, сополимеризацией которого с эпоксиакрилатом в различных соотношениях получали материалы, характеризующиеся пониженной горючестью, обусловленной повышенным коксообразованием и более плотными слоями кокса. Полученный в работе [28] мономер формулы



сополимеризовали с ненасыщенными винилэфирными смолами. Полимер имел кислородный индекс 26 об. % при содержании антипирена 15 мас. %. Полимеризацией продуктов взаимодействия эпоксиакрилата и соединения, представленного ниже



(R — диизоцианатный [29] или ди(2-акрилокси-1-этокси)фосфонатный [30] фрагменты), получены полимеры с кислородным индексом 29.5 об.%, массовым содержанием фосфора 2.31%, температурой начала деструкции выше 280°C и коксовым остатком при 700°C до 36.7 мас. %. Во всех случаях успешное антипирерирующее действие разработанных добавок авторы объясняют наличием групп P—O—C, обладающих меньшей температурой разложения, нежели связи C—C, и образующих в результате деструкции коксовый слой.

В литературе сравнительно много сведений об огнегасящем действии фосфора, проявляющемся в газовой фазе. Установлено, что данное явление имеет место в присутствии связей P—C. Это приводит к образованию фосфорсодержащих продуктов: $\text{HPO}_2^{\cdot}$, $\text{PO}^{\cdot}$, $\text{PO}_2^{\cdot}$ и $\text{HPO}^{\cdot}$, поглощающих активные радикалы $\text{H}^{\cdot}$ и $\text{OH}^{\cdot}$ в соответствии со следующими реакциями [31–39]:





Летучие соединения фосфора являются одними из лучших ингибиторов горения. Исследование авторов [32] показало, что фосфор при той же молярной концентрации в среднем в пять раз эффективнее брома и в 10 раз эффективнее радикалов хлора.

Необходимо отметить, что конкретный механизм действия фосфорсодержащих антипиренов зависит от особенностей структуры полимера, химической природы и степени окисления атома фосфора, валентности и химических структур фрагментов, окружающих его [40]. Авторы работ [42, 43] показали, что химическая природа атома фосфора, имеющего насыщенную связь с углеродом/водородом, повышает его активность в газовой фазе, а химические связи фосфор-кислород усиливают его действие в конденсированной фазе.

В работах [44–46] указано, что фосфиноксиды являются слабыми промоторами образования кокса, но более активны в газовой фазе, чем другие фосфорсодержащие функциональные группы с более высокими степенями окисления, так как влияние коксообразования возрастает с повышением степени окисления и имеет более высокое значение при использовании фосфатов.

A. Lorenzetti с коллегами, изучая влияние окисления фосфинатов, фосфонатов и фосфатов, пришли к выводу, что степень окисления становится важной характеристикой, когда температура разложения антипирена происходит в том же температурном диапазоне, что и температурное разложение полимерной сетки [47].

Общепринято, что фосфорсодержащие антипирены более эффективны в кислородсодержащих или азотсодержащих полимерах, которые могут быть либо гетерополимерами, либо полимерами с этими элементами в боковых группах. Для определенных полимерных материалов антипирены на основе фосфорсодержащих соединений более специфичны, чем антипирены на основе галогенсодержащих. Это относится к механизму действия в конденсированной фазе, где фосфорсодержащий антипирен реагирует с полимером и участвует в его обугливание [48, 49].

Введение фосфорсодержащих фрагментов в структуру полимеров эффективно не только для снижения их горючести, но и для повышения

адгезии, противокоррозионной стойкости и других полезных свойств. Только добавки на основе фосфора препятствуют тлению, поскольку в данном случае антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев и вызывая дегидратацию полимера, ускоряя его коксование, поэтому они больше подходят для зоны пиролиза. Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя с повышенными прочностными свойствами [48, 50, 51].

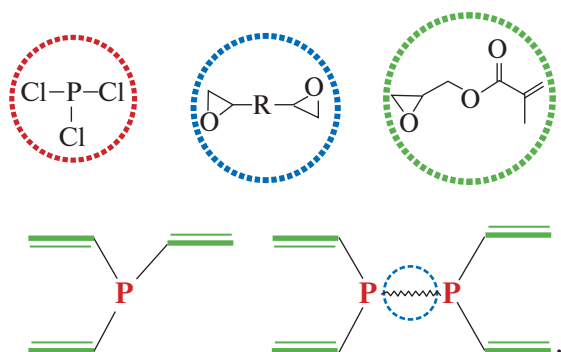
Олигоэфирметакрилаты (ОЭМ) являются одними из наиболее распространенных и коммерчески важных олигомеров полимеризационного отверждения. Они нашли применение во многих областях промышленности, таких как строительство, транспортная и аэрокосмическая отрасли, при изготовлении бытовой техники, электроники, систем терморегулирования, клеев, красок, покрытий, промышленных инструментов и т.д. Однако полимерам ОЭМ присущ ряд недостатков: горючесть, недостаточная термическая стабильность, хрупкость при механическом воздействии, что частично ограничивает их применение.

Известны фосфорсодержащие олигоэфирметакрилаты (ФОЭМ), синтезированные с использованием глицидилметакрилата и дихлорангидрида фосфоновой кислоты [52]. Продуктом является ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропокси)метилфосфонат, известный как ФОМ-II, представляет собой вязкую однородную жидкость от светло-коричневого до красно-коричневого цвета и находит применение для получения полимерных материалов с пониженной горючестью. Продукт используется также для направленного регулирования структуры и свойств эпоксидных компаундов благодаря химическому взаимодействию с эпоксидным олигомером, обеспечивая формирование структуры полимера с повышенной эластичностью и устойчивостью к ударным нагрузкам.

Однако необходимо отметить, что применение ФОМ-II проблематично из-за того, что в отношении использования дихлорангидрида фосфоновой кислоты установлены жесткие ограничения.

Известны продукты взаимодействия трихлорида фосфора и глицидилметакрилата, в том числе полученные с применением диэпоксидных олигомеров, которые способны “встраиваться” в

цепь [48, 53–57]. В научно-технических источниках информации для таких “встроенных” между (мет)акрилатными группами фрагментов молекул принято терминологическое определение “спейсер”. Обобщенная структурная формула фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений со спейсером и без, полученных на основе трехвалентного фосфора, биоксиранов (Э-181 и ЭД-20) и глицидилметакрилата может быть представлена схемой



Фосфорсодержащие олигоэфирметакрилаты обозначенного типа способны к полимеризационному отверждению в условиях фотохимического иницирования с образованием трехмерно-сшитых полимеров с пониженной горючестью.

Дериватографическими исследованиями установлено, что алифатический спейсер в структуре фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений, включающих трехвалентный фосфор, увеличивает температуру потери 5% массы на 7°C, а ароматический — на 49°C, увеличивая коксовый остаток с 29 до 34 мас. % и 44 мас. % соответственно. Кислородный индекс сшитых полимеров, содержащих ароматический спейсер, равен 27 об. %.

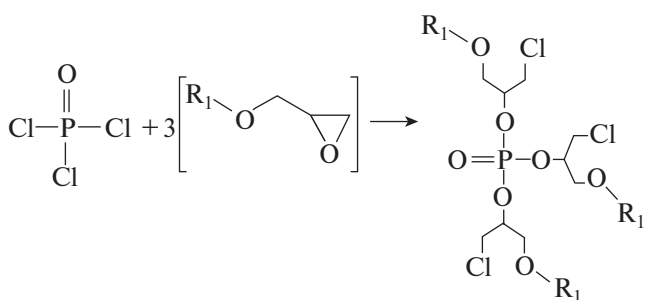
Однако, как было показано в работе [58], отверждение соединений, содержащих трехвалентный фосфор, под действием пероксидных инициаторов затруднительно, в том числе в присутствии окислительно-восстановительных систем.

Отмеченные выше обстоятельства способствовали развитию направления создания новых фосфорсодержащих полимеризационноспособных связующих олигоэфир(мет)акрилатного ряда со спейсером, способных к отверждению по механизму радикальной полимеризации в условиях как УФ-, так и пероксидного иницирования.

Опираясь на полученные результаты исследований [48, 56, 58–61], были разработаны способы получения фосфорсодержащих соединений с использованием трихлороксида фосфора,

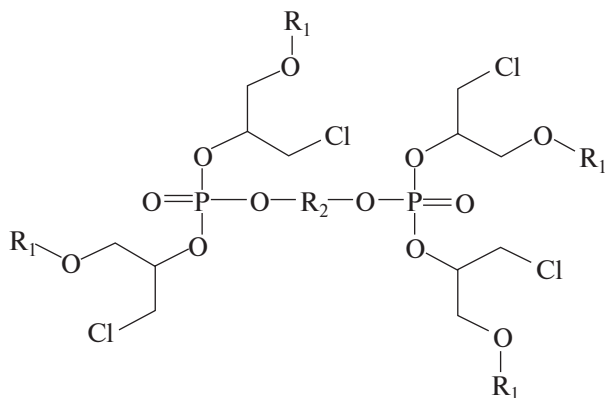
глицидилметакрилата, а также бисоксиранов Э-181 и ЭД-20. Синтез проводили в массе трихлороксида фосфора медленным прибавлением оксиранов в присутствии катализатора присоединения и ингибитора гомополимеризации.

Трехфункциональное соединение получали взаимодействием глицидилметакрилата с трихлороксидом фосфора в соотношении 3 : 1 соответственно [62]. Мономер, не содержащий в своей структуре спейсер и получивший аббревиатуру ФОЭМ-1, синтезировали при температурах до 60°C. Схема реакции присоединения оксирановых соединений к трихлороксиду фосфора может быть представлена в следующем виде:



(R₁ — метакрилоил).

Так же авторами [59, 60] были синтезированы олигомеры ФОЭМ-2 и ФОЭМ-3, содержащие в структуре спейсер. Синтез проводили в присутствии ингибиторов гомополимеризации путем присоединения глицидилметакрилата к трихлороксиду фосфора по двум атомам хлора, получая полупродукт частичного замещения, и последующей заменой остаточного атома хлора бифункциональным эпоксисоединением (биоксираном) Э-181 или ЭД-20, связывающих два атома фосфора и обеспечивающих пространственное разделение бис-[фосфор-ди-эфир(мет)акрилатов]. Обобщенная структура синтезированных соединений представлена ниже.



Здесь R_1 — метакрилоил-, R_2 — остаток структуры присоединения соответствующего биоксирана Э-181(ФОЭМ-2) или ЭД-20(ФОЭМ-3).

Состав реакционных смесей, физические свойства и подтверждение структуры продуктов проводили с применением спектроскопии ИК-, ЯМР- и хромато-масс-спектральных и других методов. Полимеризационную способность полученных соединений исследовали с применением ДСК, динамику фотоотверждения в массе оценивали по изменению диэлектрических характеристик реакционной массы под действием УФ-излучения. Динамические механические свойства и теплостойкость полимеров оценивали методом ДМА, термостойкость полимеров характеризовали по результатам термогравиметрических исследований и методом СТА, физико-механические свойства определяли по сопротивлению изгибу, дополнительно определяли сопротивление ударным нагрузкам. Оценку горючести исследовали методом определения кислородного индекса. Полученные полимеры характеризуются пониженной горючестью с кислородным индексом, достигающим 34 об. %. Образцы отвержденных ФОЭМ, содержащие алифатический и ароматический спейсер обладают преимуществом в ударной вязкости. В зависимости от природы спейсера значения ударной вязкости полимеров достигают 11.0 (ФОЭМ-2) и 4.5 (ФОЭМ-3) кДж/м², что более чем в 5 раз и в 2 раза превышает показатель, характерный для образца ФОЭМ-1 без спейсера. Использование синтезированных соединений в качестве связующего позволяет получить армированные стеклопластики с кислородным индексом около 40 об. %. По коэффициенту дымообразования при горении при норме не более 200 м²/кг полимеры имеют показатели ФОЭМ-1 — 113; ФОЭМ-2 — 100; ФОЭМ-3 — 148. Дымообразование в режиме пиролиза 75, 58 и 85 соответственно. По тепловыделению показатели рассматриваемых фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов в 1.5–2 раза ниже, чем у стеклопластиков с эпоксидным связующим на основе ЭД-20.

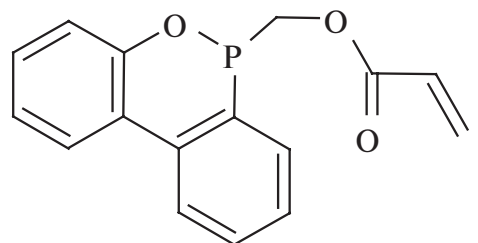
Методами ДСК и ДЭА установлено, что полученные ФОЭМ могут быть отверждены фото- и пероксидным иницированием. Присутствие и строение спейсера оказывает влияние на скорость и тепловые эффекты обоих методов иницирования. ДЭА-исследованиями установлено, что присутствие в структуре соединения алифатического спейсера оказывает незначительное влияние на скорость фотоотверждения материала в массе ($\nu_{\text{ФОЭМ}}^{1_{0,2}} = 8.2 \times 10^{-4}$, $\nu_{\text{ФОЭМ}}^{2_{0,2}} = 6.8 \times 10^{-4}$), однако спейсер ароматического строения увеличивает скорость отверждения ($\nu_{\text{ФОЭМ}}^{3_{0,2}} = 2 \times 10^{-3}$).

Полученные новые ФОЭМ удовлетворяют авиационным требованиям (АП 25 Приложение F часть IV и часть V) и могут быть рекомендованы для изготовления панелей пола пассажирской кабины, а также панелей стен и потолка вне мест постоянного пребывания пассажиров (коридор, кухня, кабина пилотов, багажно-грузовые отсеки). Кроме того, для конструкций внешнего контура самолетов (фюзеляж, киль, крыло, рули высоты и направления и т.п.).

В работе [63] представлены результаты исследования радикальной сополимеризации стирола, эпоксивинилэфирной смолы с фосфорхлор- и кремнийсодержащими метакрилатами и влияния состава сополимеров на их свойства. Показано, что сополимеры хоть и обладают худшей водостойкостью, однако имеют пониженную горючесть и более высокие показатели термостойкости, твердости и устойчивости к термоокислительной деструкции по сравнению с полимером, не модифицированным сложным виниловым эфиром.

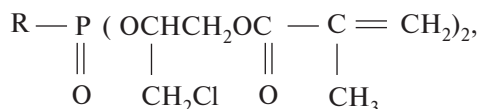
Приданию негорючести материалам на основе полиметил(мет)акрилата путем свободнорадикальной сополимеризации метил(мет)акрилата с фосфорсодержащим мономером диэтил-2-(метакрилоилокси)этилфосфортриоата посвящена статья [64]. Полученные сополимеры являются более термостабильными, чем гомополимеры метил(мет)акрилата, а также характеризуются значительно меньшей горючестью, что обусловлено высоким количеством образующегося в процессе горения коксового остатка.

Оптически прозрачные материалы пониженной горючести удалось создать авторам работы [65] за счет сополимеризации метил(мет)акрилата с фосфорсодержащим акриловым мономером ароматической природы, обладающим следующей структурой:



Образующийся линейный сополимер уже при содержании антипирена 5 мас. % превосходит кислородный индекс ПММА на 12%, а максимальное тепловыделение при деструкции снижается на 33%.

В работах [61, 66, 67] показана возможность сополимеризации фосфорхлорсодержащих ди(мет)акрилатов структуры



(R = CH₃, CH₂Cl, OC₆H₅), с безстирольной ненасыщенной полиэфирной и винилэфирной смолами с целью создания связующего состава для трудносгораемых стеклопластиков, применяемых в судостроении. Подобные материалы по физико-механическим, теплофизическим параметрам и водопоглощению практически не уступают стеклопластикам, полученным на основе немодифицированного связующего, однако имеют величину кислородного индекса до 33 об. %. В частности, согласно нормативно-технической документации, для фосфорорганического мономера с R = CH₃, имеющего функциональность по двойным связям равную двум, принята аббревиатура ФОМ-II. Однако следует отметить, что такой продукт, согласно описанию, представляет собой вязкую однородную жидкость от светло-коричневого до красно-коричневого цвета. Следовательно, имеются определенные ограничения по его применению для оптически прозрачных полимеров. Этого недостатка лишен фосфорхлорсодержащий метакрилат, полученный по способу [52].

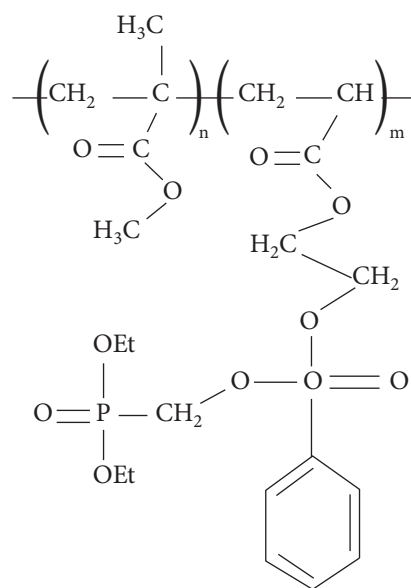
В ряде работ [68–72] были разработаны заливочные полимеризующие композиции, содержащие в качестве антипирирующей добавки ФОМ-II. В исследованиях коллектив авторов целенаправленно ориентировался на создание составов, предназначенных для изготовления пожаробезопасных стеклопакетов различного функционального назначения и трудногорючих органических стекол. В результате было установлено, что путем полимеризации в массе композиций, включающих фосфорхлорсодержащий диметакрилат, возможно получение неокрашенного, оптически прозрачного полимера с пониженной горючестью. Стеклополимерные конструкции, изготовленные из указанного материала, способны выдерживать воздействие пламени без потери целостности в течение 60 мин.

В работе [73] были разработаны УФ-отверждаемые акриловые олигомерные адгезивы на основе эпоксидной смолы, содержащие винилфосфоновую кислоту. Показано, что при ее содержании в количестве 10 мас. % значительно возрастают огнезащитные свойства, а значения

прочности на отслаивание достигают 50.8 Н/см между кордной тканью и резиновыми поверхностями.

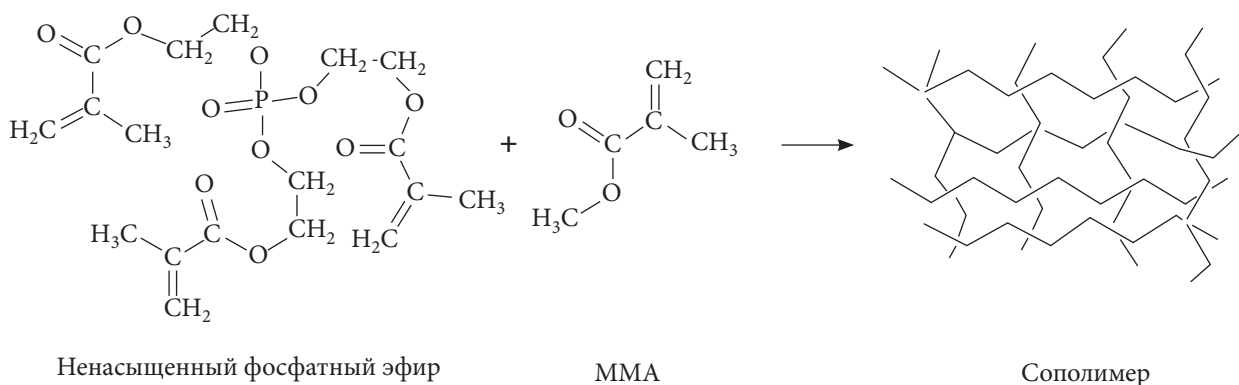
S. Salman с соавторами [74] получили новые мономеры метакрилата, содержащие фосфоновую кислоту путем реакции *трет*-бутил- α -бромметилакрилата с триэтилфосфитом с последующим селективным гидролизом фосфонатных или *трет*-бутиловых эфирных групп триметилсилилбромидом и трифторуксусной кислотой. Наблюдалось сильное влияние структуры мономера на скорость полимеризации. Активность мономеров возрастала по мере уменьшения пространственных помех и увеличения способности к образованию водородных связей.

В работе [75] W. Xie с соавторами с успехом повысили огнестойкость ПММА, сохранив при этом присущую ему высокую прозрачность. Фосфорсодержащий мономер, синтезированный группой исследователей, вводится в ПММА путем радикальной сополимеризации.



При содержании фосфорсодержащего мономера 15 мол. % сополимер сохраняет хорошую прозрачность, коэффициент светопропускания 88% в диапазоне длины волн 600–800 нм, а его предельный кислородный индекс достигает 27.5% и, согласно стандарту UL-94, соответствует категории V-0.

H. Liu с соавторами [76] исследовали влияние метилметакрилата на свойства прозрачного огнезащитного сополимера ненасыщенного фосфатного эфира (поли [UPE-co-MMA]), полученного методом объемной полимеризации:

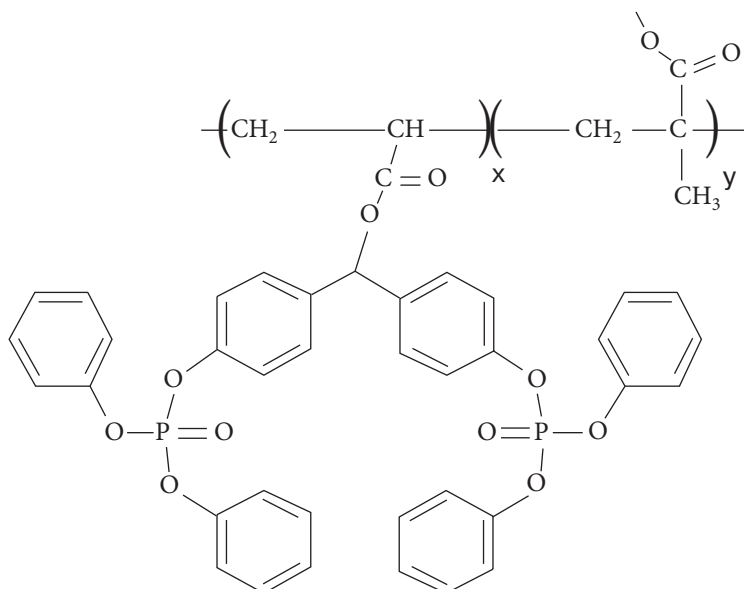


По мере увеличения содержания ММА с 0 до 50% был зафиксирован рост сшитой фазы с 78.46 до 88.93%, а предел прочности при растяжении увеличился с 14.62 до 26.5 МПа. Данные термогравиметрического анализа показали, что коксовый остаток составлял до 21.18 мас. % при 600°C, в результате разложения фосфатных групп образовался богатый фосфором слой, обеспечивающий повышенную термическую стабильность.

Новый вид сополимера полиметилметакрилата был получен в Колледже химической инженерии и материаловедения [77] (Ханчжоу, КНР). В качестве антипирена был выбран фосфатированный 2-гидроксиэтил-2-метил-2-пропеноат. Входящая в состав фосфиновая группа придает огнестойкость, а гидрофильные

акрилфосфатные группы обеспечивают антистатический эффект. Предельный кислородный индекс увеличился с 17.8 до 24.5 об. %. После испытаний на конусном калориметре сополимеров метилметакрилата с исследуемым фосфатированным метакрилатом было установлено, что последний в процессе горения деструктурирует с образованием полифосфорной кислоты, которая способствует дегидратации и карбонизации полимерной матрицы с образованием сшивки, что приводит к образованию коксового слоя, препятствующего распространению огня.

В работе [78] методом радикальной сополимеризации был получен материал на основе фосфорсодержащего акрилового мономера (БДПА) и метилметакрилата:



Испытание на конусном калориметре показало, что пиковая скорость тепловыделения сополимера ММА и БДПА была снижена на 29.2% по

сравнению с чистым ПММА, а коксовый остаток при сжигании увеличился.

Акрилаты, содержащие подвесные фосфонатные группы, двумя различными путями были синтезированы авторами работы [79]. Первый включал реакцию этилхлорметилакрилата и *трет*-бутилбромметилакрилата с диэтилфосфоноуксусной кислотой. Мономеры полимеризовали в массе и растворе при 56°–64°С с использованием 2,2-азобисизобутиронитрила. Мономер на основе этилового эфира показал высокую склонность к сшиванию в этих условиях. Селективный гидролиз соединения этилового эфира с фосфоновым эфиром проводили триметилсилилбромидом с получением мономера фосфоновой кислоты. По второму способу этилгидроксиметилакрилат и *трет*-бутилгидроксиметилакрилат взаимодействовал с диэтилхлорфосфатом. Гомополимеризация и сополимеризация этих мономеров с метилметакрилатом и 2,2-азобисизобутиронитрилом в массе дала растворимые полимеры.

Фосфорсодержащие акрилаты и (ди)метакрилаты на основе 3- (акрилоилокси)-2-гидроксипропилметакрилата были получены авторами работы [80] двумя различными способами. Первый способ включал реакцию 3- (акрилоилокси)-2-гидроксипропилметакрилата с диэтилхлорфосфатом с получением фосфатсодержащего (мет)акрилатного мономера с последующим совмещением этого мономера с дигексиламином. Во втором способе гидроксилсодержащий мономер диметакрилата получали путем добавления этаноламина к 3- (акрилоилокси)-2-гидроксипропилметакрилату с последующей реакцией с диэтилхлорфосфатом. Возможность включения нескольких подвесных групп (в данном случае до трех, но возможно и больше) предполагает применение в клеях и огнезащитных составах, где желательны высокие локальные концентрации активных групп.

S. Zhu с соавтором [81] использовали метакрилатфосфат в качестве реакционноспособных антипиренов и добавок в эпоксидно-акрилатном форполимере EB600 для сравнения разницы в их огнестойкости. Результаты конусной калориметрии показывают, что образец с отвержденным метакрилатфосфатом в качестве антипирена аддитивного типа обладает более высокой огнестойкостью (кислородный индекс 28 об. %), чем образец с МАР в качестве антипирена реактивного типа. Образец с метакрилатфосфатом аддитивного типа имеет меньшую интенсивность возгорания, чем образец с метакрилатфосфатом реактивного типа, поскольку деструкция метакрилатфосфата не будет способствовать разрушению полимерных цепей EB600.

Авторами работы [82] впервые синтезирован фосфорсодержащий мономер (6-оксидо-

6Н-дibenzo[с,е][1,2]оксафосфинин-6 ил)метилакрилат), который сополимеризовали *in situ* с ММА. Полученные сополимеры сохраняют относительно высокую прозрачность благодаря хорошей совместимости между мономерами и в то же время обладают повышенной огнестойкостью и термостойкостью. При этом мономер (6-оксидо-6Н-дibenzo[с,е][1,2]оксафосфинин-6 ил)метилакрилат играет роль коксообразователя, замедляя диффузию тепла, кислорода и газообразных продуктов пиролиза.

К. Dai с соавторами [83] получили реакционноспособный циклический фосфорсодержащий акрилат, который сополимеризовали с ненасыщенной полиэфирной смолой путем радикальной полимеризации. Из-за высокого содержания фосфора в циклическом мономере, введение его в рецептуру привело к заметному увеличению кислородного индекса и образованию коксового остатка при горении.

Акрилат на основе кремния (SHEA) был синтезирован [84] в результате реакции между 2-гидроксилэтилакрилатом и диметилдихлорсиланом. SHEA смешивали с фосфорсодержащим три (акрилоилоксиэтил)фосфатом в различных соотношениях для получения серии отверждаемых УФ-излучением смол, замедляющих горение. Среди смол TAEP/SHEA соотношение компонентов 1 : 1 обладает самой высокой начальной температурой разложения и оставляет наибольшее количество коксового остатка при температуре 800°С.

Серия УФ-отверждаемых огнезащитных смол путем смешивания фосфатакрилата (ВТР) в различных соотношениях с эпоксиакрилатной смолой (ЕА) была получена работе [85]. Исследования материалов показали, что эффективность антипирена повышается с добавлением ВТР. Скорость тепловыделения при горении при добавлении ВТР значительно снижается. Данные термогравиметрического анализа отражают снижение начальной температуры деструкции и увеличение коксового остатка с ростом содержания ВТР по сравнению с чистой эпоксиакрилатной смолой.

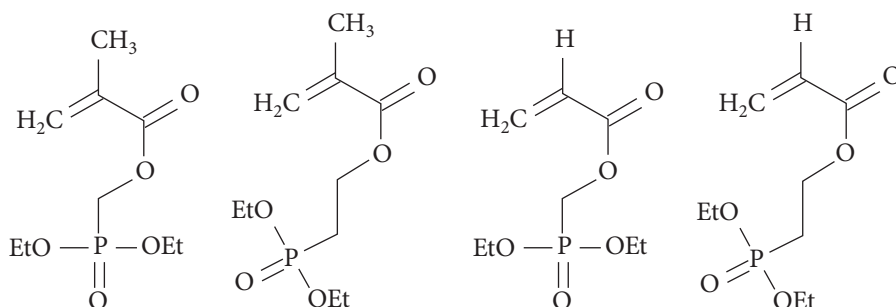
В работе [86] свободнорадикальной полимеризацией мономеров акрилата фосфонового эфира были получены новые акрилатные полимеры, функционализированные группами тетрафторфенилфосфоновой кислоты. Деалкилирование осуществлялось путем сложноэфирного расщепления с помощью бромтриметилсилана и последующего гидролиза метанолом.

В работе [87] предложена гибридная стратегия получения огнезащитного ПММА с удовлетворительной термостойкостью, механическими

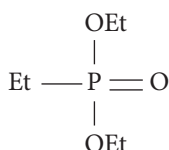
свойствами и прозрачностью. Новый реакционноспособный фосфорсодержащий мономер сополимеризуется с метилметакрилатом для обеспечения огнезащитной функции, а в качестве усилителя используется октавинилполиэдрический олигомерный силсесквиоксан, химически связанный с сополимером. Помимо сохранения хороших оптических свойств, характерных для ПММА, получаемый материал обладает улучшенными механическими свойствами,

кислородным индексом, пониженной скоростью тепловыделения.

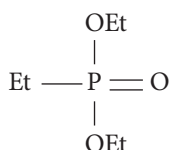
D. Price с соавторами [88] проанализировали как реактивный, так и аддитивный подход к повышению огнестойкости (мет)акрилатных полимеров. В случае реализации первого подхода ММА был сополимеризован с диэтил((мет)акрилолоксиалкил)фосфонатами следующих структур:



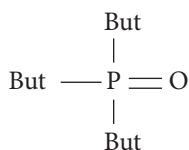
Для повышения огнестойкости, согласно аддитивному подходу, синтезированный полиметилметакрилат модифицировали фосфорсодержащими добавками



Диэтилэтилфосфонат



Триэтилфосфонат



Три-н-бутилфосфиноксид

Установлено, что введение 3.5 мас. % фосфора как при реакционноспособном, так и в аддитивном подходе увеличивает предельный кислородный индекс ПММА с 17.8 до более чем 21 об. %. Однако результаты конусной калориметрии показывают, что фосфорсодержащие сополимеры по своей природе обладают большей огнестойкостью, чем чистый и

модифицированный фосфорсодержащими добавками ПММА. Все протестированные сополимеры показали повышенную огнестойкость по сравнению с гомополимером ПММА. Это означает, что химическая модификация ПММА является более эффективным методом снижения воспламеняемости ПММА, чем физическое введение добавок.

Таким образом, современные исследования в области фосфорсодержащих метакрилатов ориентированы на изучение структурных особенностей молекул, механизмов полимеризации и взаимодействия с другими компонентами полимерных систем. Особое внимание уделяется их модификации для создания материалов с улучшенными характеристиками, такими как термостойкость, огнестойкость и оптическая прозрачность. Накопленные научные знания имеют большое значение в разработке материалов с пониженной горючестью. В целом данные научно-технической литературы о сополимеризации фосфорсодержащих метакрилатов с промышленными мономерами указывают на то, что они способны активно вступать в реакции радикальной сополимеризации с непредельными соединениями. Позитивным моментом является и то, что фосфорсодержащие фрагменты входят в состав химической структуры макромолекулярных цепей. С ростом доли фосфорсодержащих звеньев в сополимерах увеличивается их огнестойкость.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № FZUS-2024-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаращенко А.Н., Берлин А.А., Кульков А.А. // Пожаровзрывобезопасность. 2019. Т. 28. № 2. С. 9.
2. Строганов И.В., Хайруллин Р.З., Тучкова О.А., Хайруллина Л.И. // Вестн. технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 7. С. 87.
3. Dai S., Yu X., Chen R., Zhou H., Pan Z // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. N 16. P. 50263.
4. Seraji S. M. Gan H., Issazadeh S., Varley R. J // Macromol. Chem. Phys. 2021. Т. 222. №. 7. С. 2000342.
5. Дьяченко П.Б., Рыбалко В.П., Никитюк А.И. // Успехи в химии и хим.технологии. 2011. Т. 25. № 2(118). С. 94.
6. Новаков И.А., Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б. // Хим. пром-сть сегодня. 2005. № 6. С. 26.
7. Хохлова Т.В., Бондаренко С.Н. Джайбе М., Орлова С.А.// Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 11. С. 1887.
8. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 7. С. 71.
9. Varfolomeev S.D., Lomakin S.M., Sakharov P.A. // Chem. J. 2010. № 1–2. P. 42.
10. Shen J., Liang J., Lin X., Lin H., Yu J., Wang S. // Polymers. 2021. V. 14. №. 1. С. 82.
11. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2011.
12. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976.
13. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980.
14. Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Новаков И.А. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8 (145). С. 124.
15. Тужиков О.И. Хохлова Т.В., Бондаренко С.Н., Зотов С.Б., Тужиков О.О., Рахмангулова Н.И. Эластомеры и пластики с пониженной горючестью. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 2005.
16. Polymer Green Flame Retardants / Ed. by C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris. Amsterdam: Newnes, 2014.
17. Kausar A., Rafique I., Anwar Z., Muhammad B. // Polym. Plast. Technol. Eng. 2016. V. 55. № 14. P. 1512.
18. Altarawneh M. Saeed A., Al-Harabsheh M., Dlugogorski B.Z. // Prog. Energy. Combust. Sci. 2019. V. 70. P. 212.
19. Alaa Shaban1 Al-Shukri S.M., Kahlaf H.I., Al Hanbali O.A. // Polymers. 2019. V. 64. № 9. P. 578.
20. Shree V., Sen A.K. // J. Solgel Sci. Technol. 2018. V. 85. № 2. P. 269.
21. Xu M., Li X., Li B. // Fire Materials. 2016. V. 40. № 6. P. 848.
22. Харсеева Е.С., Рязанцева В.С., Рыбалко К.К. // Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике. 2018. № 1–4(7). С. 28.
23. Субботин В.Е., Смирнов А.Н., Хардин А.П. // Функциональные органические соединения и полимеры. Сб. науч. тр. Сб. науч. тр. Волжского политехн. ин-та. Волгоград, 1974. С. 68.
24. Хардин А.П. //Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров: межвуз. сб. науч. тр. Казань, 1977. № 6. С. 25.
25. Guo-An W., Wang C., Chen C. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 50. № 11. P. 2683.
26. Nair C. P. // Polym. Degrad. Stab. 1989. V. 26. № 4 P. 305.
27. Qian X. // 11 Int. Symp. on Fire Safety Science, FSS 2014. New Zealand: University of Canterbury, 2014. V. 11. P. 883.
28. Dai K., Song L., Hu Y. // High. Perform. Polym. 2013. V. 25. № 8. P. 938.
29. Chen X., Jiao Ch. // Polym. Adv. Technol. 2010. V. 21. P. 490.
30. Chen X., Song L., Hu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. № 6. P. 3332.
31. Duquesne S. // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 85. P. 883.
32. Levchik S.V. // Flame Retardant Polymer Nanocomposites./ Ed. by A. B. Morgan, C. A. Wilkie. New Jersey: Wiley, 2007. P. 1
33. Пахомов С.И., Трифонова И.П., Бурмистров В.А. Поливинилхлоридные композиции. Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т., 2010.
34. Scharfel B. // Materials. 2010. V. 3. № 10. P. 4710.
35. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А.К. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журн. 2022. Т. 14. № 2. С. 156.
36. Green J. // J. Fire Sci. 1992. V. 10. № 6. P. 470.
37. Weil E. D. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol. 2001. P. 484.
38. Богданова В.В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий Сб. статей. Минск: Белорусский гос. ун-т, 2003. Вып. 2. С. 344.
39. Özer M. S., Gaan S. // Prog. Org. Coat. 2022. V. 171. P. 107027.
40. Bouvet N., Linteris G.T., Babushok V.I., Takahashi F., Katta V.R., Krämer R. // Combust. Flame. 2016. V. 169. P. 340.

41. Joseph P., Tretsiakova-Mcnally S. // Polym. Adv. Technol. 2011. V. 22. № 4. P.395.
42. Greiner L., Kukla P., Eibl S., Döring M. // J. Renewable Mater. 2022. V. 10. №7. P. 1931.
43. Greiner L. // Polymers. 2019. V.11. Iss. 2. N 284.
44. Sonnier R., Ferry L., Lopez-Cuesta J. M. // Phosphorus-Based Polymers: From Synthesis to Applications. Oxford: Royal Society of Chemistry, 2014. P. 252.
45. Velencoso M. M., Batting A., Markwart J. C., Scharlet B., Wurm F. R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 33. P. 10450.
46. Braun U., Balabanovich A. I., Scharlet B., Knoll U., Artner J., Ciesielski M., Döring M., Perez R., Sandler J., Altstädt V., Hoffmann T., Pospiech D. // Polymer. 2006. V. 47. № 26. P. 8495.
47. Lorenzetti A. Modesti M., Besco S., Hrelja D., Donadi S. // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. № 8. P. 1455.
48. Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А., Тужиков О.О., Тужиков О.И. // Изв. Волгоградского гос. техн. ун-та. Сер. Химия и технология элементоорганич. мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 2020. № 12 (247). С. 7.
49. Choudhury A. K. R. / Flame retardants for textile materials / London: CRC Press; Taylor & Francis Group., 2020. P. 426.
50. Каблов В.Ф., Кейбал Н. А. // Проблемы современной технологии полимеров. Волгоград: Волжский политехн. ин-т (филиал) ВолГГТУ, 2018.
51. Крашенникова М.В. // Пожаровзрывобезопасность. 2008. Т. 17. № 2. С. 36.
52. Пат. 2284330 Россия // Б.И. 2006. № 27.
53. Пат. 2697721 Россия// Б.И. 2019. № 23.
54. Пат. 2700698. Россия// Б.И. 2019. № 26.
55. Пат. 2712116. Россия // Б.И. 2020. № 3.
56. Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А., Сидоренко Н.В., Тужиков О.О., Тужиков О.И. // Изв. Волгоградского гос. техн. ун-та. Сер. Химия и технология элементоорганич. мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 2020. № 12 (247). С. 136.
57. Пат. 2712107 Россия //Б.И. 2020. № 3.
58. Buravov B.A., Al-Khamzawi A., Bochkarev E.S., Grichishkina N.Kh., Borisov S.V., Sidorenko N.V., Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O. // Fine Chem. Techn. 2022. V. 17. № 5. P. 410.
59. Пат. 2788179 Россия //Б.И.2023. № 2.
60. Пат. 2788113 Россия //Б.И.2023. № 2.
61. Новаков И.А., Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Ветютнева Ю.В., Аникина Т.А., Шокова С.А. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 4. С. 35.
62. Пат. 2447079 Россия// Б.И. 2012. №10.
63. Novakov I. A. // Int. Polym. Sci. Technol. 2014. V. 41. № 1. P. 15.
64. Qin K., Cheng B.-W., Liu X.-H. // J. Tianjin Polytechn. Univ. – 2012. V. 31. № 2. P. 50.
65. Jiang S.H., Zhu Y.L., Hu Y., Chen G.H., Shi X.X., Qian X.D. // Polym. Adv. Technol. 2016. V. 27. №2. P. 266.
66. Бахтина Г.Д. Дис. ... д-ра. хим. наук. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т. 2001.
67. Бахтина Г.Д., Ветютнева Ю.В., Кочнов А.Б., Новаков И.А. // Пласт. массы. 2007. № 6. С. 16.
68. Литовченко Д.И., Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8(145). С. 27.
69. Литовченко Д.И. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов: Саратовский гос. техн. ун-т 2014.
70. Накорякова Ю.В. // Пласт. массы. 2006. № 4. С. 41.
71. Накорякова Ю.В. // Пласт. массы. 2006. № 8. С. 46.
72. Бурмистров И.Н., Лещенко А.С., Панова Л.Г. // Перспективные матер. 2013. № 1. С. 53.
73. Yildiz Z., Onen A., Gungor A. // J. Adhes. Sci. Technol. 2016. V. 30. P. 1765.
74. Salman S., Albayrak A. Z., Avci D., Aviyente V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 2574.
75. Xie W., Wang B., Liu Y., Wang Q., Yang Z. // React. Funct. Polym. 2020. V. 153. P. 104631.
76. Liu H. L., Lin N., Huang J., Chang G., Wu Y., Li X. // Polym. Eng. Sci. 2019. V. 59. P. 2103.
77. Chen S., Wu D., Xu C. // Polym. Adv. Technol. 2021. T. 32. №. 3. С. 1230.
78. Yang B.P. Wang. L., Guo Y., Zhang Y., Wang N., Cui J., Guo J., Tian L. // Polym. Adv. Technol. 2020. V. 31. P. 472.
79. Avci D., Mathias L. J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 3221.
80. Avci D., Mathias L. J. // Polym. Bull. 2005. V. 54. P. 11.
81. Zhu S., Shi W. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V.80. P. 217.
82. Jiang S. Zhu Y., Hu Y., Chen G., Shi X., Qian X. // Polym. Adv. Technol. 2016. V.27. P. 266.
83. Dai K., Song L., Hu Y. // High Perform. Polym. 2013. V. 25. P. 938.
84. Xing W., Song L., Hu Y., Zhou S., Wu K., Chen L. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 1503.
85. Chen X., Song L., Hu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. P. 3332.
86. Alter C., Weitkamp R. F., Hoge B. // J. Appl. Polym. Sci. 2023. V. 140. №. 3. P. e53313.
87. Xie W., Guo S., Liu Y., Wang Q., Yang Z. // Composites B. 2020. V. 203. P. 108437.
88. Price D., Pyrah K., Hull T. R., Milnes G. J., Ebdon J. R., Hunt B. J., Joseph P. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 77. P. 227.

УДК 541.64:547.315

ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ N-АРИЛЗАМЕЩЕННЫМИ КАМФАН-2 И ФЕНХАН-2-АМИНАМИ

© 2024 г. Д. А. Нилидин^{а,*}, М. А. Ваниев^а, А. А. Вернигора^а, Данг Минь Тхун^б, С. Г. Губин^с, А. В. Давиденко^а, Н. А. Салыкин^а, И. А. Новаков^а

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

^бИнститут тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский
Тропический научно-исследовательский и технологический центр, Ханой, Вьетнам,
ул. Нгуен Ван Хуен, Нгуа До, Кау Зай

^сИнститут проблем экологии и эволюции им А.Н. Северцова Российской академии наук
400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Впервые в качестве противостарителей для резин предложено использовать производные анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота (N-(гет)арилзамещенные камфан-2-амины и N-арилзамещенные фенхан-2-амины). На примере бутадиеннитрильного каучука методом ИК-спектроскопии изучена кинетика накопления карбонильных групп в макромолекулах и выявлена потенциальная способность этих соединений ингибировать процесс термоокислительного старения. Наиболее эффективно в качестве противостарителей проявляют себя N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилин и N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксианилин, отличающиеся наличием в *n*-положении при анилине полярных этокси- и метоксизаместителей и характеризующиеся наименьшей энергией связи > N–H. Результаты комплексной оценки сохранения упругопрочностных показателей, твердости и степени поперечного сшивания образцов после термоокислительного старения в лабораторных условиях, а также длительных натурных климатических испытаний в тропическом климате южного Вьетнама позволяют сделать вывод о возможности использования указанных соединений после проведения дополнительных испытаний в качестве противостарителей в рецептурах резин.

DOI: 10.31857/S2308114724010036, EDN: MGEFII

ВВЕДЕНИЕ

Проблема увеличения срока эксплуатации резин и изделий из них напрямую связана с ингибированием процесса старения, проявляющегося в изменении физических, химических и упруго-прочностных свойств каучуков и резин [1]. Определение механизма процесса окисления каучуков и эластомеров на их основе, а также поиск средств и методов защиты резин от старения является одной из важнейших проблем в технологии резины.

Основные механизмы окисления и методы стабилизации эластомеров были изучены и обсуждены в публикациях Н.М. Эмануэля [2, 3], А.С. Кузьминского [4], К.Б. Пиотровского [5]

и других. В цитируемых работах описаны два основных вида превращений, протекающих в полимере в процессе старения. Деструкция — в результате чего имеет место уменьшение молекулярной массы полимера и структурирование с образованием в полимере новых связей между макромолекулами. Оба эти процесса приводят к существенному ухудшению эксплуатационных свойств материала. Для противодействия этому явлению применяются противостарители (стабилизаторы), среди которых наиболее распространены ароматические амины. В зарубежных и отечественных источниках имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния и механизму действия данного класса продуктов в качестве ингибиторов радикальных процессов в

полимерах [6–18]. Ассортимент противостарителей аминного типа достаточно разнообразен, однако их применение не полностью удовлетворяет современным требованиям санитарно-гигиенических норм [6].

Сказанное выше актуализирует необходимость поиска новых высокоэффективных и малотоксичных стабилизаторов. Интенсивные исследования по поиску и синтезу новых соединений такого функционального назначения ведутся многими научными коллективами. В этом плане, в частности, большой интерес представляют продукты конденсации камфоры и анилина. Первая информация об их применении в качестве стабилизаторов для резин на основе натурального каучука приведена в патенте США, опубликованного еще в 1940 г. [19]. Более поздних работ по использованию подобных соединений в качестве противостарителей для резин не выявлено.

Сравнительно недавно в работах [20, 21] описан новый эффективный подход к получению анилов камфоры и фенхона в условиях гомогенного катализа, а также проведены исследования по методам восстановления (гет)арилиминов монотерпеноидных кетонов каркасного строения. Применение анилов камфоры и продуктов их восстановления в качестве противомикробных и противовирусных медицинских препаратов описано в статьях [22, 23].

В работе [24] нами впервые исследовано влияние анилов D,L- камфоры (N-[(1RS)-камфан-2-илиден]-2-метиланилин, N-[(1RS)-камфан-2-илиден]-2-этиланилин и N-[(1RS)-камфан-2-илиден]анилин) на вулканизацию и стойкость резин на основе бутадиеннитрильного каучука к термоокислительному старению. Выраженный защитный эффект выявлен не был ввиду отсутствия в молекулах перечисленных соединений подвижного атома водорода при атоме азота. Как показывают авторы работ [25, 26], защитный эффект проявляется лишь при наличии такового. Учитывая данное обстоятельство, позднее были синтезированы восстановленные формы производных анилина, содержащих каркасный монотерпеновый фрагмент при атоме азота. В свою очередь это позволило предположить, что восстановленные формы могут проявлять стабилизирующее действие в эластомерных матрицах на основе непредельных каучуков.

Цель настоящей работы – исследование эффективности производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота в качестве противостарителей для бутадиеннитрильных резин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

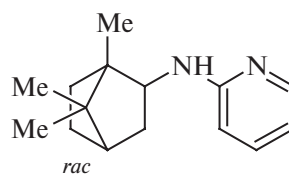
Материалы и методы исследования

Объектами исследований служили вулканизированные резины на основе бутадиеннитрильного каучука марки БНКС-28 АМН. Данный тип каучука широко применяется при изготовлении маслбензостойких резино-технических изделий. Для вулканизации использовали эффективную вулканизирующую систему, включающую доноры серы тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д, ТМТД) и дитиодиморфолин (ДТДМ), а также ускоритель процесса вулканизации N-циклогексил-2-бензотиазол (сульфенамид Ц), взятые в количестве 2.5, 1.5 и 1.5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука соответственно.

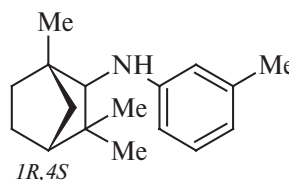
Резиновые смеси наполняли техническим углеродом марок П-234 и П-803 в количестве 40 и 20 мас.ч. В качестве активатора вулканизации использовали комбинацию оксида цинка (5 мас.ч.) и стеариновой кислоты (1.5 мас.ч.).

Производные анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота вводили в резиновые смеси 1–10 в количестве 2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. В качестве Противостарителем сравнения служил N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (IPPD, Диафен ФП). Базовая резиновая смесь не содержала противостаритель.

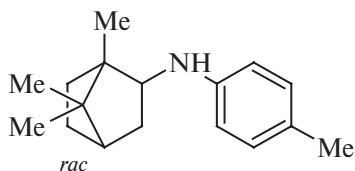
Структурные формулы производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота, использованные в качестве противостарителей приведены ниже.



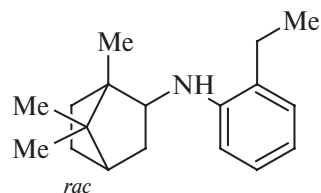
2-[N-[(1RS,2RS,4RS)-
Камфан-2-ил]амино}пиридин (1)



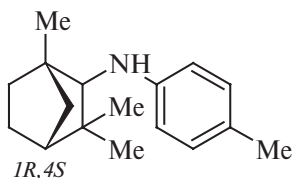
3-Метил-N-[(1R,2RS,4S)-
фенхан-2-ил]анилин (2)



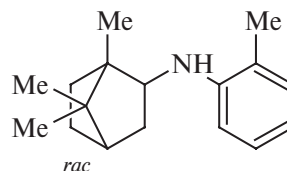
N-[(1RS,2S,4RS)-Камфан-2-ил]-4-метиланилин (3)



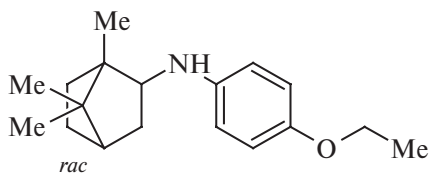
N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-2-этиланилин (9)



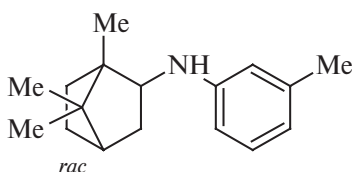
4-Метил-N-[(1R,2RS,4S)-фенхан-2-ил]анилин (4)



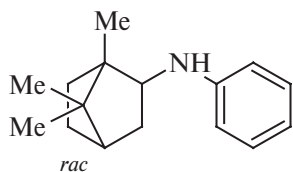
N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-2-метиланилин (10)



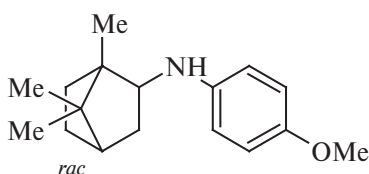
N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксанилин (5)



N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-3-метиланилин (6)



N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]анилин (7)



N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксанилин (8)

N-арилзамещенные камфан-2 и фенхан-2-амины и их ключевые интермедиаты синтезировали в соответствии с описанными ранее методиками [20, 21]. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C и масс-спектры высокого разрешения для соединений 3, 6, 7 описаны в литературе [27]. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C соединений 1, 2, 4 регистрировали на спектрометре “Bruker AV 600” (рабочие частоты 600 и 150 МГц, соответственно) в C_6D_6 . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений 5, 8-10 регистрировали на спектрометре “Bruker AV400” (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно) в C_6D_6 . Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно Me_4Si или сигналов растворителя (C_6D_6 ; $\delta_{\text{H}} = 7.16$ м.д., $\delta_{\text{C}} = 128.0$ м.д.). Двумерные спектры ЯМР (^1H – ^1H COSY, ^1H – ^1H NOESY, ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC) соединений 1-2, 4-5, 8-10 регистрировали с использованием методики Z-градиентных импульсов (время смешивания 700 мс). Сингалы в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C продуктов 1-2, 4-5, 8-10 относили с помощью 2D-экспериментов ^1H – ^1H COSY, ^1H – ^1H NOESY, ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC. Масс-спектры высокого разрешения соединений 1-2, 4-5, 8-10 регистрировали на масс-спектрометре “Thermo Scientific Double Focusing System” (DFS).

2-{N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]амино} пиридин (1)

Два изомера (А (экзо-) : В (эндо-)) в соотношении ~1 : 1. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 0.68 (с, 3 H, C(7)_AMe камфан), 0.73–0.76 (м, 1 H, C(3)_BH камфан), 0.75 (с, 3 H, C(7)_BMe камфан), 0.81 (с, 3 H, C(1)_BMe камфан), 0.82 (с, 3 H, C(7)_AMe камфан), 0.84 (с, 3 H, C(1)_AMe камфан), 0.86 (с, 3 H, C(7)_BMe камфан), 0.97–1.03 (м, 2 H, C(5)

A_H камфан, $\text{C}(5)_\text{B}$ Н камфан), 1.15–1.21 (м, 2 Н, $\text{C}(6)_\text{A}$ Н камфан, $\text{C}(6)_\text{B}$ Н камфан), 1.44 (т.д., 1 Н, $\text{C}(6)_\text{A}$ Н камфан, $J = 12.2$ Гц, $J = 4.5$ Гц), 1.47–1.62 (м, 6 Н, $\text{C}(3)_\text{A}$ Н, $\text{C}(4)_\text{A}$ Н, $\text{C}(4)_\text{B}$ Н, $\text{C}(5)_\text{A}$ Н, $\text{C}(5)_\text{B}$ Н, $\text{C}(6)_\text{B}$ Н, камфан), 1.73–1.77 (д.д., 1 Н, $\text{C}(3)_\text{A}$ Н камфан, $J = 12.9$ Гц, $J = 8.7$ Гц), 2.28–2.34 (м, 1 Н, $\text{C}(3)_\text{B}$ Н камфан), 3.73–3.77 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{A}$ Н камфан), 4.16–4.20 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{B}$ Н камфан), 4.50 (уш.д., 1 Н, N_A Н, $J = 7.7$ Гц), 4.58 (уш.д., 1 Н, N_B Н, $J = 8.2$ Гц), 6.07 (д., 1 Н, $\text{C}(3)_\text{A}$ Н пиридин, $J = 8.4$ Гц), 6.10 (д., 1 Н, $\text{C}(3)_\text{B}$ Н пиридин, $J = 8.4$ Гц), 6.34–6.66 (м, 2 Н, $\text{C}(4)_\text{A}$ Н, $\text{C}(4)_\text{B}$ Н пиридин), 7.08–7.11 (м, 2 Н, $\text{C}(5)_\text{A}$ Н, $\text{C}(5)_\text{B}$ Н пиридин), 8.23–8.25 (м, 2 Н, $\text{C}(6)_\text{A}$ Н, $\text{C}(6)_\text{B}$ Н пиридин). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): **A** – изомер: 12.58 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 20.74, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.87 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 27.88 ($\text{C}(5)$ камфан), 36.96 ($\text{C}(6)$ камфан), 40.80 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.64 ($\text{C}(4)$ камфан), 47.57 ($\text{C}(7)$ камфан), 49.35 ($\text{C}(1)$ камфан), 59.81 ($\text{C}(2)$ камфан), 106.92 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 112.97 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 137.30 ($\text{C}(5)_\text{Ar}$), 149.25 ($\text{C}(6)_\text{Ar}$), 159.63 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$); **B** – изомер: 14.65 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 19.14, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.37 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 28.46 ($\text{C}(6)$ камфан), 28.95 ($\text{C}(5)$ камфан), 39.07 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.65 ($\text{C}(4)$ камфан), 48.50 ($\text{C}(7)$ камфан), 50.00 ($\text{C}(1)$ камфан), 56.52 ($\text{C}(2)$ камфан), 107.23 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 112.99 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 137.31 ($\text{C}(5)_\text{Ar}$), 149.26 ($\text{C}(6)_\text{Ar}$), 160.33 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 230.1777 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$ 230.1778.

3-Метил-N-[(1R,2RS,4S)-фенхан-2-ил]анилин (2)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.76 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 0.95 (т.д.д., 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ фенхан, $J = 12.7$ Гц, $J = 3.8$ Гц, $J = 1.8$ Гц), 1.05 (д.д., 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан, $J = 10.0$ Гц, $J = 1.5$ Гц), 1.06 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 1.08 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 1.21–1.26 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ фенхан), 1.28–1.34 (м, 1 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 1.50 (д, 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан, $J = 10.0$ Гц), 1.54–1.59 (м, 2 Н, $\text{C}(4)_\text{H}$, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 2.21 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Ar}$), 3.12 (д, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ фенхан, $J = 9.2$ Гц), 3.50 (уш.д., 1 Н, NH , $J = 9.2$ Гц), 6.42–6.43 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{Ar}$), 6.46 (д.д., 1 Н, $\text{C}(6)_\text{Ar}$), $J = 8.1$ Гц, $J = 2.8$ Гц), 6.46 (д, 1 Н, $\text{C}(4)_\text{Ar}$), $J = 7.4$ Гц), 7.12 (д.д., 1 Н, $\text{C}(5)_\text{Ar}$), $J = 8.1$ Гц, $J = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 20.71 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 21.44, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 22.17 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 26.61 ($\text{C}(5)$ фенхан), 27.47 ($\text{C}(6)$ фенхан), 32.15 ($\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 40.41 ($\text{C}(3)$ фенхан), 43.24 ($\text{C}(7)$ фенхан), 49.47 ($\text{C}(4)$ фенхан), 49.75 ($\text{C}(1)$ фенхан), 68.00 ($\text{C}(2)$ фенхан), 110.96 ($\text{C}(6)_\text{Ar}$), 114.81 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$), 118.44 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 129.91 ($\text{C}(5)_\text{Ar}$), 139.23 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 150.21 ($\text{C}(1)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 243.1981 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$ 243.1982.

4-Метил-N-[(1R,2RS,4S)-фенхан-2-ил]анилин (4)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.76 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 0.95 (д.д.д., 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$

фенхан, $J = 13.0$ Гц, $J = 12.6$ Гц, $J = 3.6$ Гц, $J = 1.7$ Гц), 1.04 (д.д., 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан, $J = 10.0$ Гц, $J = 1.7$ Гц), 1.06 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 1.07 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 1.21–1.26 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ фенхан), 1.28–1.34 (м, 1 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 1.49–1.51 (м, 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан), 1.54–1.59 (м, 2 Н, $\text{C}(4)_\text{H}$, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 2.21 (с, 3 Н, $\text{C}(4)_\text{Ar}$), 3.09 (с, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ фенхан), 3.42 (уш.д., 1 Н, NH), 6.53–6.55 (м, 2 Н, $\text{C}(2)_\text{Ar}$), 6.97–7.00 (м, 2 Н, $\text{C}(3)_\text{Ar}$), $J = 8.1$ Гц, $J = 2.8$ Гц), 7.12 (д.д., 1 Н, $\text{C}(5)_\text{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 20.74 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 20.93 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 21.45, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 26.63 ($\text{C}(5)$ фенхан), 27.45 ($\text{C}(6)$ фенхан), 32.20 ($\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 40.41 ($\text{C}(3)$ фенхан), 43.25 ($\text{C}(7)$ фенхан), 49.49 ($\text{C}(4)$ фенхан), 49.76 ($\text{C}(1)$ фенхан), 68.42 ($\text{C}(2)$ фенхан), 114.06 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$), 126.06 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 130.45 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 148.02 ($\text{C}(1)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 243.1981 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$ 243.1982.

N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксианилин (5)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.74 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 0.84 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 0.95 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 1.00–1.12 (м, 2 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан), 1.20 (т, 3 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Гц), 1.43–1.50 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан), 1.53–1.73 (м, 4 Н, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(4)_\text{H}$ камфан, $\text{C}(5)_\text{H}$), 2.23 (с, 3 Н, $\text{C}(4)_\text{Ar}$), 3.13–3.16 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ камфан), 3.26 (с, 1 Н, NH), 3.72 (к, 2 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Гц), 6.48–6.50 (м, 2 Н, $\text{C}(2)_\text{Ar}$), 6.87–6.91 (м, 2 Н, $\text{C}(3)_\text{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.71 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 15.56 (OCH_2CH_3), 20.93, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.99 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 28.05 ($\text{C}(5)$ камфан), 37.22 ($\text{C}(6)$ камфан), 41.36 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.83 ($\text{C}(4)$ камфан), 47.60 ($\text{C}(7)$ камфан), 49.25 ($\text{C}(1)$ камфан), 62.94 ($\text{C}(2)$ камфан), 64.22 (OCH_2CH_3), 114.78 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$), 116.32 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 143.31 ($\text{C}(1)_\text{Ar}$), 152.14 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 273.2085 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}$ 273.2087.

N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилин (8)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.74 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан); 0.82 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан); 0.94 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан); 0.98–1.11 (м, 2 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан); 1.43–1.50 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан); 1.52–1.72 (м, 4 Н, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(4)_\text{H}$, $\text{C}(5)_\text{H}$ камфан); 3.12–3.15 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ камфан); 3.24 (с, 1 Н, NH); 3.43 (с, 3 Н, OCH_3); 6.43–6.47 (м, 2 Н, $\text{C}(2)_\text{Ar}$); 6.83–6.87 (м, 2 Н, $\text{C}(3)_\text{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.40 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 20.61 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.70 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 27.55 ($\text{C}(5)$ камфан), 36.79 ($\text{C}(6)$ камфан), 41.12 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.57 ($\text{C}(4)$ камфан), 47.34 ($\text{C}(7)$ камфан), 49.20 ($\text{C}(1)$ камфан),

55.43(OCH_3), 62.09(C(2)камфан), 114.53(C(2,6) $_{\text{Ar}}$), 115.46 (C(3,5) $_{\text{Ar}}$), 142.77 (C(1) $_{\text{Ar}}$), 152.49 (C(4) $_{\text{Ar}}$). Масс-спектр, найдено: m/z 259.1934 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$ 259.1931.

N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-2-этиланилин (9)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.72 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 0.84 (с, 3 H, C(1)Me камфан); 0.99 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 1.01–1.13 (м, 2 H, C(5)H, C(6)H камфан); 1.15 (т, 3 H, C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃ камфан, $J = 7.6$); 1.44–1.51 (м, 1 H, C(6)H камфан); 1.59–1.68 (м, 3 H, C(3)H, C(4)H, C(5)H камфан); 1.73 (д.д, 1 H, C(3)H камфан, $J = 12.1$, $J = 8.1$); 2.35 (кв, 2 H, C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃, $J = 7.6$); 3.22 (м, 1 H, C(2)H камфан); 3.65 (с, 1 H, NH); 6.67 (д, 1 H, C(6) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.9$); 6.82 (т, 1 H, C(4) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$); 7.08 (д, 1 H, C(3) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$); 7.22 (д.д, 1 H, C(5) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.9$, $J = 7.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.45 (C(1)Me камфан), 13.21 (C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃ камфан), 20.59 (C(7)Me камфан), 20.60 (C(7)Me камфан), 24.73 (C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃), 27.76 (C(5) камфан), 37.02 (C(6) камфан), 41.28 (C(3) камфан), 45.66 (C(4) камфан), 47.39 (C(7) камфан), 48.90 (C(1) камфан), 61.38 (C(2) камфан), 110.80 (C(6) $_{\text{Ar}}$), 117.20 (C(4) $_{\text{Ar}}$), 127.29 (C(2) $_{\text{Ar}}$), 127.51 (C(5) $_{\text{Ar}}$), 128.49 (C(3) $_{\text{Ar}}$), 145.66 (C(1) $_{\text{Ar}}$). Масс-спектр, найдено: m/z 257.2140 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}$ 257.2138.

N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-2-метиланилин (10)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.73 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 0.80 (с, 3 H, C(1)Me камфан); 0.94 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 1.01–1.13 (м, 2 H, C(5)H, C(6)H камфан); 1.43–1.50 (м, 1 H, C(6)H камфан); 1.58–1.67 (м, 3 H, C(3)H, C(4)H, C(5)H камфан); 1.68–1.74 (м, 1 H, C(3)H камфан); 1.94 (с, 3 H, C(2) $_{\text{Ar}}$ Me); 3.21 (м, 1 H, C(2)H камфан); 3.50 (с, 1 H, NH); 6.63 (д, 1 H, C(6) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 8.1$), 6.77 (т, 1 H, C(4) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$), 7.05 (д, 1 H, C(3) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$), 7.22 (д.д, 1 H, C(5) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 8.1$, $J = 7.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.45 (C(1)Me камфан), 17.32 (C(2) $_{\text{Ar}}$ Me), 20.47 (C(7)Me камфан), 20.68 (C(7)Me камфан), 27.81 (C(5) камфан), 36.99 (C(6) камфан), 41.15 (C(3) камфан), 45.62 (C(4) камфан), 47.29 (C(7) камфан), 48.83 (C(1) камфан), 61.40 (C(2) камфан), 110.56 (C(6) $_{\text{Ar}}$), 116.73 (C(4) $_{\text{Ar}}$), 121.38 (C(2) $_{\text{Ar}}$), 127.55 (C(5) $_{\text{Ar}}$), 130.58 (C(3) $_{\text{Ar}}$), 146.30 (C(1) $_{\text{Ar}}$). Масс-спектр, найдено: m/z 230.1777 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$ 230.1778.

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320/150/150.

Вулканизационные характеристики изучали с помощью безроторного реометра “MonTech MDR 3000 Professional”.

Натурные испытания образцов резин на территории испытательной станции Кон Зо (Хошимин, Вьетнам) проводили на растянутых с помощью струбцин образцах в виде полосок, вырубленных вдоль направления каландрового эффекта размером 10×120 мм. Стандартные пластины 120×140 мм и шайбы диаметром 60 мм и толщиной 8 мм подвергали экспозиции в недеформированном состоянии. Образцы размещали на открытой площадке с травяным покрытием на стендах, ориентированных под углом 45° .

Микробиологическую стойкость резин оценивали по изменению свойств резин после длительной экспозиции на микологических площадках, размещенных на испытательной станции.

Физико-механические свойства резин определяли на испытательной машине “Zwick/Roell 5 kN Zwicki”. Твердость резин измеряли по ISO 48-4. Оценку стойкости резин к термическому старению в воздушной среде проводили в соответствии с ISO 188-2013.

Степень поперечного сшивания определяли реометрическим методом по разности между максимальными и минимальными значениями крутящего момента, а также методом равновесного набухания по уравнению по уравнению Флори–Ренера [28].

Спектральные характеристик в инфракрасном диапазоне исследовали с помощью ИК-Фурье-спектрометра “ФТ-801 Simex” (Россия) с использованием универсальной приставки НВПО, укомплектованной элементом из алмаза. Полученные спектры обрабатывали в программном обеспечении ZaiR 3.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительная оценка эффективности стабилизирующего действия исследуемых противостарителей была проведена применительно к чистому каучуку БНКС- 28 АМН. Для этого навеску каучука растворяли в толуоле, переосаждали в метанол и сушили до постоянной массы. Далее из 10%-го раствора каучука, содержащего продукты 1–10 в количестве 0.25 мас. % в расчете на каучук, изготавливали пленки толщиной около 100 мкм для исследования методом ИК-спектроскопии в диапазоне $800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы пленки подвергали термоокислительному старению в сушильном шкафу с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 100°C . Наиболее выраженное изменение ИК-спектра

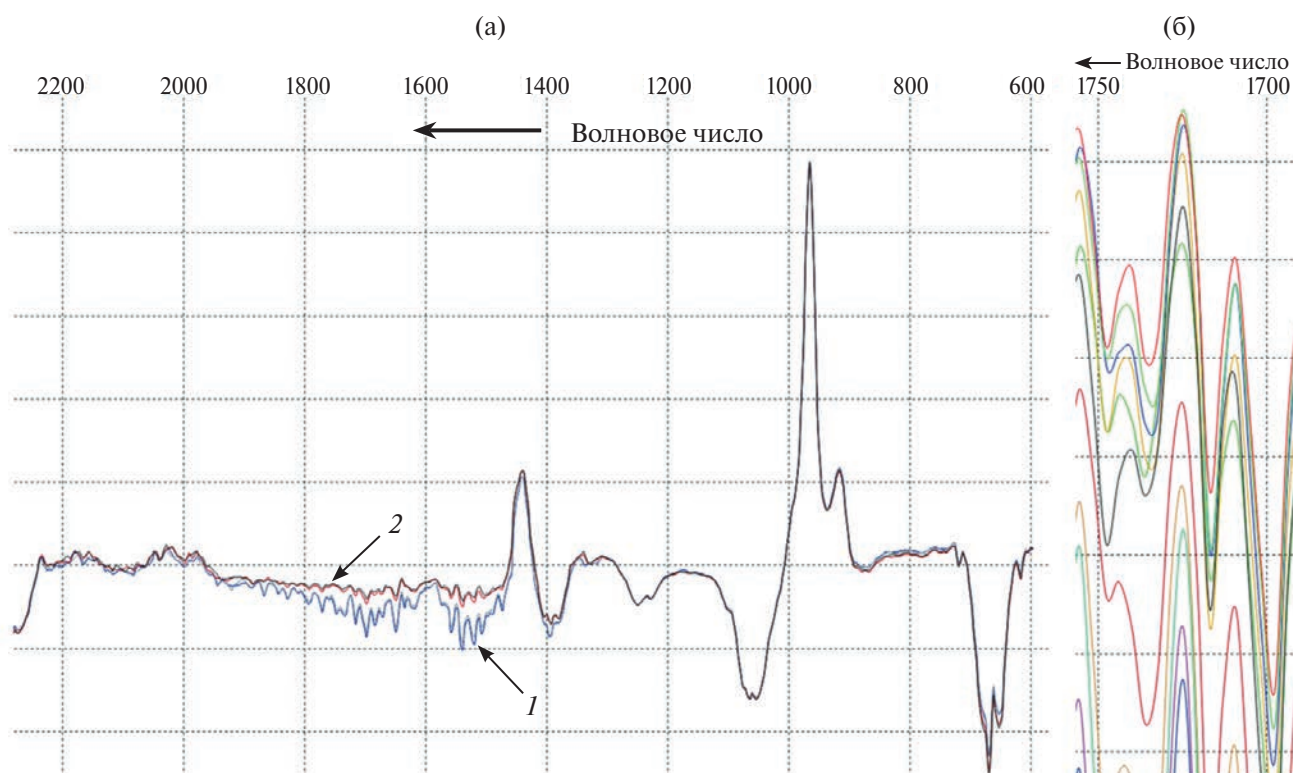


Рис. 1. Участок ИК-спектра пленки каучука БНКС- 28 АМН до старения (1) и после термоокислительного старения на воздухе (2) (а), а также динамика изменения интенсивности полосы поглощения 1722 см^{-1} (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

пленки каучука БНКС-28 АМН наблюдалось в области $1420\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ (рис. 1а). Процесс окисления контролировали по изменению полосы поглощения 1722 см^{-1} , соответствующей карбонильной (--C=O) группе (рис. 1б). Обработанные сравнительные результаты представлены на рис. 2.

Как и ожидалось, образец каучука, не содержащий противостаритель (рис. 1), характеризуется наибольшей скоростью накопления карбонильных групп. В свою очередь резина с добавкой IPPD отличается наименьшей скоростью накопления обозначенных групп и обладает лучшей стабильностью, что детерминировано, по-видимому, наличием двух групп NH в молекуле N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин.

Из десяти производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом (камфора или фенхон) при атоме азота лучший защитный эффект продемонстрировали соединения 5 и 8. Соответственно это N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксанилин и N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксанилин. Обращает на себя внимание, что в структуре

этих веществ в *n*-положении при анилине имеются полярные этокси- и метокси-группы.

Таким образом, на основании результатов ИК-спектроскопии установлено, что соединения 5 и 8 способны ингибировать процесс термоокислительного старения, если о нем судить по скорости накопления карбонильных групп в образцах невулканизированного каучука. При прочих равных условиях эффективность других продуктов, не содержащих при анилиновом фрагменте метокси- и этокси-заместителей, существенно ниже. Тем не менее данное обстоятельство требовало дальнейшей экспериментальной верификации в рецептурах наполненных резин.

В развитие исследований проведена оценка влияния противостарителей на процесс вулканизации резин. Это было необходимо, поскольку известно [25], что соединения аминного типа могут оказывать негативное влияние на скорость и степень вулканизации. По этой причине не будет достигаться необходимая плотность сшивания. Результаты обработки реометрических исследований приведены в табл. 1. Как видно, на начальной стадии процесса вулканизации для резин, содержащих как IPPD, так и продукты

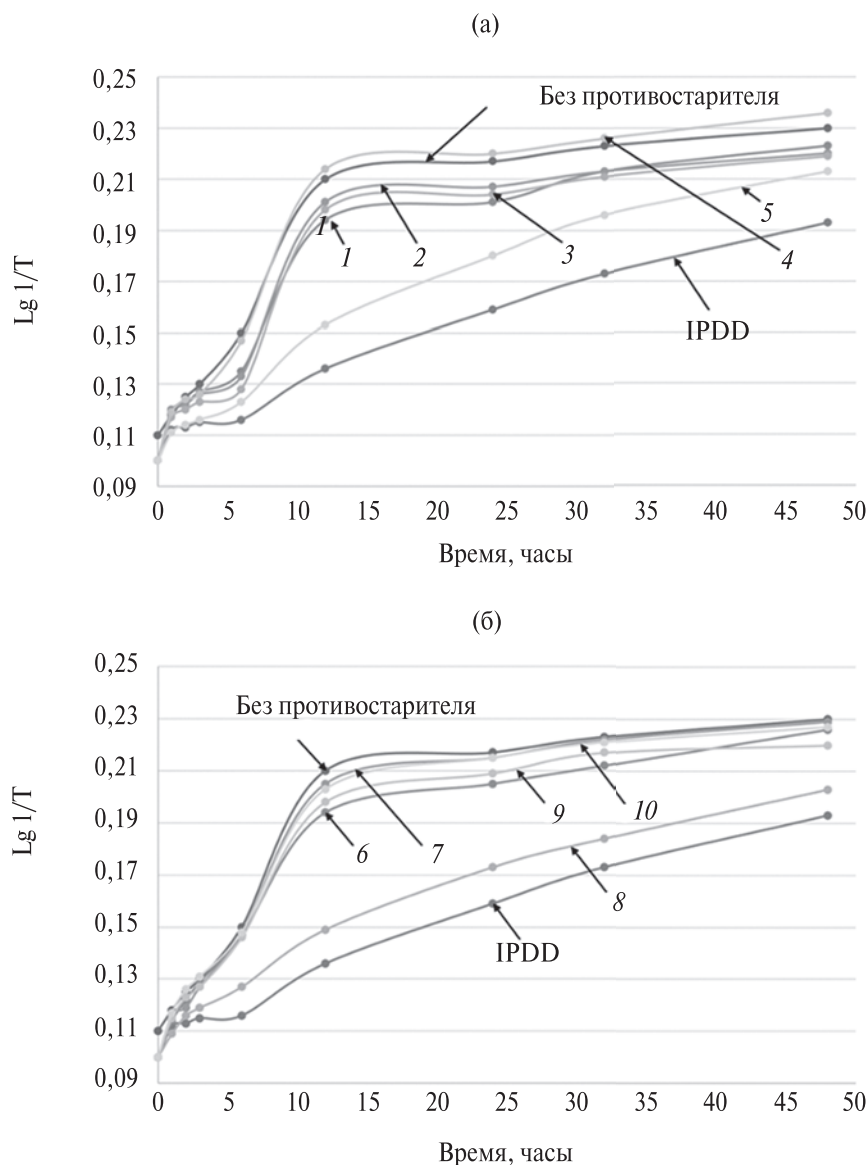


Рис. 2. Изменение интенсивности полосы поглощения 1722 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) в зависимости от времени термоокислительного старения (100°C) для образцов, содержащих соединения 1–5 и 6–10 в сравнении с каучуком без противостарителя и содержащим IPDD.

1–10, фиксируется незначительный тормозящий эффект, выражающийся в увеличении времени начала подвулканизации (T_5). Данный эффект нивелируется в главном периоде вулканизации, что следует из численных значений времени достижения оптимума вулканизации (T_{90}). Среднее отклонение составляет около ± 1 мин.

Анализ численных значений плотности сшивки, которая характеризуется разностью между максимальными и минимальными значениями крутящего момента ($S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$), показывает, что все резины, несмотря на определенный разброс в значениях, характеризуются достаточно

высокой степенью вулканизации. Другими словами, производные анилина с каркасным фрагментом камфоры и фенхона при атоме азота не оказывают негативного влияния на процесс вулканизации.

С учетом вулканизационных характеристик и выявленного оптимального режима вулканизации изготавливались стандартные образцы для дальнейших исследований. Средние значения свойств исходных (не состаренных) резин приведены в табл. 2. Отметим, что в данном случае численные значения степени поперечного сшивания получены по уравнению Флори–Ренера

Таблица 1. Вулканизационные характеристики (150°C) исследованных резин

Шифр резины	T_5 , мин	T_{90} , мин	$S'_{\text{мин}}$, дНм	$S'_{\text{макс}}$, дНм	$S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дНм
Базовая	3.4	13.5	1.5	21.6	20.0
IPPD	3.8	16.9	1.7	19.6	17.9
1	6.6	17.8	1.7	20.9	19.2
2	5.0	17.4	1.6	18.8	17.1
3	4.2	17.2	1.5	18.8	17.2
4	3.9	16.8	2.0	25.4	23.4
5	4.5	15.9	1.7	19.1	17.4
6	4.4	16.2	1.8	21.8	20.0
7	5.0	16.6	1.7	19.0	17.3
8	4.5	15.8	1.7	19.0	17.3
9	4.9	16.6	1.6	18.9	17.2
10	4.9	16.4	1.6	18.9	17.2

Таблица 2. Свойства исходных резин

Шифр резины	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость, усл. ед. Шор А	Степень поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	21.0	334	70	5.5
IPPD	20.5	325	69	4.7
1	22.4	326	69	5.1
2	22.4	378	67	4.6
3	21.6	368	68	4.6
4	22.4	315	70	5.6
5	20.2	389	68	4.6
6	21.8	342	68	5.3
7	21.7	387	68	4.6
8	22.2	368	68	4.6
9	16.2	307	68	4.6
10	17.5	326	68	4.6

путем определения равновесного набухания образцов в толуоле.

В табл. 3 представлены средние численные значения изменения упругопрочностных показателей после термического старения в условиях воздушной среды при 125°C в течении 72 ч.

По результатам ускоренного старения в лабораторных условиях наилучший уровень сохранения условной прочности при растяжении показали образцы, содержащие в качестве противостарителя IPPD и соединения 2. Кроме этого, образцы резин с IPPD и соединениями 5 и 8 характеризуются наименьшими изменениями относительного удлинения при разрыве и твердости. После старения во всех случаях фиксируется увеличение степени поперечного сшивания.

Это свидетельствует о протекании процесса структурирования образцов в указанных условиях, что характерно для резин на основе бутадиеннитрильных каучуков. В то же время определенной зависимости от химической структуры противостарителя не выявлено. По всей видимости, это связано с точностью метода оценки степени поперечного сшивания по равновесному набуханию.

Условия климата тропиков относятся к экстремальным для многих полимерных материалов. Совокупность воздействия атмосферных факторов (повышенная влажность, солнечная радиация, воздействие озона, высокая среднегодовая температура) негативным образом сказывается на их сроке службы. Следует упомянуть и активное воздействие грибков и микроорганизмов.

Таблица 3. Изменение свойств резин после термического старения при 125 °С в течение 72 ч

Шифр резины	Изменение условной прочности при растяжении, %	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение твердости, усл.ед. Шор А	Изменение степени поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	–15.7	–41	+10	+2.4
IPPD	+2.0	–27	+8	+1.8
1	–13.3	–41	+9	+2.4
2	–11.9	–37	+8	+2.1
3	–20.3	–46	+9	+2.0
4	–15.6	–42	+9	+2.3
5	–8.3	–32	+7	+1.9
6	–14.6	–40	+11	+2.3
7	–18.8	–45	+7	+2.2
8	–1.0	–28	+6	+2.0
9	–14.8	–40	+8	+1.9
10	–17.7	–43	+8	+1.8

Учитывая это, была проведена экспериментальная верификация с целью изучения эффективности действия производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота в условиях длительной экспозиции в тропическом климате южного Вьетнама. В табл.4 приведены метеоданные за 2023 год, зарегистрированные на территории климатической станции Кон Зо.

Как видно, среднегодовая максимальная температура равна 37.8°С при средней

относительной влажности воздуха 86.4%. К самому существенному фактору, влияющему на старение резин, следует отнести высокий уровень солнечной радиации. Суммарное значение за год составило более 5700 МДж/м2.

Сравнительные данные об изменениях физико-механических свойств и степени сшивания в зависимости от типа противостарителя приведены в табл. 5. Анализ приведенных данных показывает, что наибольшую эффективность

Таблица 4. Метеоданные за 2023 год (климатическая испытательная станция Кон Зо).

Месяц	Максимальная абсолютная температура воздуха. °С	Максимальная абсолютная относительная влажность воздуха. %	Количество осадков, мм	Суммарная солнечная радиация. МДж/м ²
Январь	35.8	85.4	38.2	427.2
Февраль	36.4	84.3	7.5	508.9
Март	37.0	84.2	0.1	656.3
Апрель	38.0	84.8	28.4	553.5
Май	40.0	88.4	342.3	463.9
Июнь	38.9	88.7	413.6	447.2
Июль	37.6	89.4	384.8	400.2
Август	38.0	86.9	275.1	484.9
Сентябрь	38.7	87.1	190.3	433.5
Октябрь	38.5	86.9	200.4	450.8
Ноябрь	37.3	85.5	13.4	425.3
Декабрь	37.4	85.4	10.6	456.6
Среднегодовая	37.8	86.4	158.7	475.6
Суммарная			1904.7	5708.3

Таблица 5. Изменение свойств резин после года экспозиции на открытой площадке климатической станции Кон Зо

Шифр резины	Изменение условной прочности при растяжении, %	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение твердости, усл.ед. Шор А	Изменение степени поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	+16.2	–18.0	7	0.4
IPPD	–3.4	–2.8	4	0.3
1	+17.4	–4.7	5	0.4
2	+24.6	–26.2	7	0.3
3	+16.7	–15.8	7	0.3
4	+22.3	–24.1	7	0.4
5	+12.2	–10.3	4	0.4
6	+20.2	–26.3	6	0.4
7	+18.9	–27.1	7	0.3
8	+4.0	–8.5	5	0.2
9	+1.9	–5.9	7	0.2
10	+12.0	–0.6	7	0.3

в качестве противостарителя при длительной экспозиции в тропическом климате проявляют соединения 5 и 8. Это выражается в лучшем сохранении упруго-прочностных свойств, а также в меньшем возрастании твердости резин. Защитный эффект соизмерим с действием N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамина. Таким образом, полученные результаты климатических испытаний коррелируют с данными экспресс-тестирования в лабораторных условиях.

В табл. 6 представлены результаты испытаний на микробиологическую стойкость. Образцы подвергались экспозиции в течение одного

года в микологических стендах климатической станции Кон Зо, расположенной на территории южного Вьетнама. Общий сопоставительный анализ данных табл.6 свидетельствует о том, что значительных изменений упруго-прочностных свойств резин после года экспозиции в микологических стендах не происходит. Тем не менее всем образцам характерно нарастание твердости на 2–5 усл.ед. Шор А с соответствующим незначительным изменением степени поперечного сшивания. В контексте обсуждаемого, наиболее эффективно применение N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилина (соединение 8).

Таблица 6. Изменение свойств резин после микологических испытаний

Шифр резины	Изменение условной прочности при растяжении, %	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение твердости, усл.ед. Шор А	Изменение степени поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	2.4	2.7	5	0.4
IPPD	0.9	–2.8	2	0.2
1	6.2	4.3	3	0.3
2	9.3	6.2	3	0.3
3	4.3	5.5	4	0.2
4	8.7	4.1	3	0.3
5	2.9	–1.3	3	0.3
6	6.9	5.6	4	0.3
7	8.8	7.3	4	0.2
8	0.9	–0.4	2	0.1
9	4.8	3.9	4	0.2
10	9.1	2.4	4	0.2

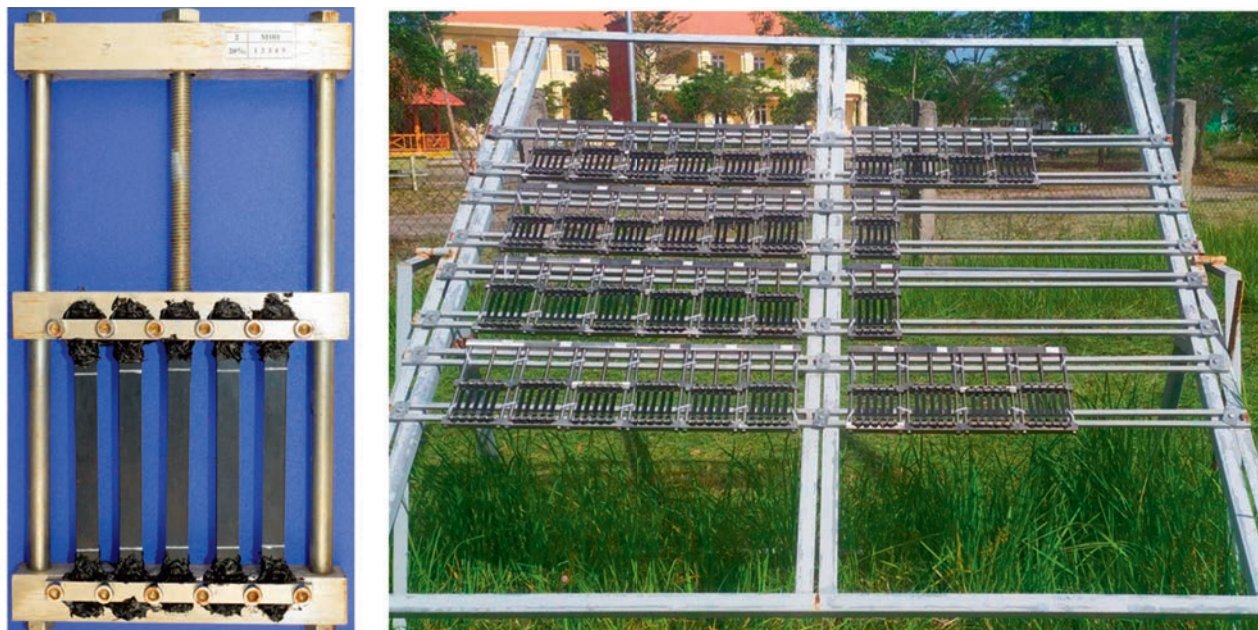


Рис. 3. Фотографии образцов резиновых полосок, закрепленных в струбцинах и размещенных на испытательном стенде.

Дополнительно образцы вулканизированных резин были подвергнуты старению в деформированном виде (растяжение на 20) в условиях климата тропиков в специальных струбцинах на открытой площадке с травяным покрытием на стендах, ориентированных под углом 45° к югу (рис. 3).

В табл. 7 сведены результаты испытаний. Как следует из этих данных, в условиях тестирования наилучшим образом проявили себя образцы IPPD, 2, 5 и 8. Первые трещины образуются по истечении 5 и 4 суток. Для остальных материалов это критериальное время меньше и составляет от 1 до 3 суток.

Воздействие атмосферных факторов приводит к поверхностному старению, что обуславливает последующий эрозионный унос материала, количество которого зависит от эффективности защитного действия противостарителя, использованного в рецептуре резины. Из табл. 7 следует, что наименьшая потеря массы характерна для образцов резин 5 и 8, а также содержащих IPPD.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что из исследованного ряда производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота в качестве противостарителей наиболее эффективно себя проявляют соединения, содержащие при анилиновом фрагменте метокси- и этокси- заместители.

Известно [25, 26], что принцип действия противостарителей аминного типа определяется их

способностью к отрыву атома водорода аминной группы с последующим взаимодействием с полимерными радикалами, образующимися при распаде гидропероксидов. Соответственно, чем меньше энергия связи $-N-H$, тем эффективнее вещества проявляют себя в качестве противостарителя. В этой связи, для соединений 1–10 были произведены квантово-химические расчеты энергии связи $-N-H$ полу-эмпирическим

Таблица 7. Время до появления первых трещин на поверхности резин и данные по потере массы образцов

Шифр резины	Время до появления первой трещины на поверхности образца, сутки	Потеря массы образца по истечении года экспозиции, %
Базовая	1	–0.85
IPPD	5	–0.16
1	3	–1.17
2	4	–1.18
3	3	–1.01
4	2	–1.14
5	4	–0.49
6	2	–0.96
7	3	–1.23
8	4	–0.54
9	2	–1.13
10	2	–1.26

методом РМ6 из основного состояния с использованием программного обеспечения Gaussian. Результаты расчета показали, что для IPPD энергия связи —N—N составила 347.2 кДж/моль. Для соединений 5 и 8 величина энергии этой связи равна 350.8 и 348.1 кДж/моль соответственно. Для остальных веществ значения находятся в пределах 353.2–357.4 кДж/моль. Следовательно, по сравнению с другими производными анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом отрыв водорода от атома азота происходит легче именно для соединений 5 и 8. Это обстоятельство, очевидно, и детерминирует их более высокую эффективность использования в качестве противостарителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучено применение в качестве противостарителей производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота в качестве противостарителей в резинах на основе бутадиеннитрильного каучука. По итогу лабораторных тестов, а также длительных натурных испытаний в тропическом климате лучшее сохранение свойств демонстрируют резины, содержащие в рецептуре N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксанилин и N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксанилин. В отличие от других данные соединения имеют в структуре полярные этокси- и метокси-группы в *n*-положении при анилине и характеризуются меньшей энергией связи —N—N. Данные соединения требуют проведения дополнительных исследований, по результатам которых могут быть даны рекомендации об использовании их в качестве потенциальной замены известным противостарителям аминного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-20062) <https://rscf.ru/project/22-13-20062/> и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 10.06.2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Datta R.N., Huntink N.M., Datta S., Talma A.G. // Rubber Chem. Technol. 2007. V. 80. № 3. P. 436.
2. Emanuel N.M. // Vysokomol. Soed. A. 1979. V. 21. № 11. P. 2624.
3. Emanuel N.N.M., Buchachenko A. L. Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization. Utrecht: VSP, 1987.
4. Scott G. // Rubber Chem. Technol. 1985. V. 58. № 2. P. 269.
5. Piotrovsky K.B., Tarasova Z.N. Aging and Stabilizing Synthetic Rubber. Moscow, 1980.
6. Zhao W., He J., Yu P., Jiang X., Zhang L. // Polym. Degrad. Stab. 2023. V. 207. P. 110223.
7. Liu Q., Peng D., Wei P., Song H., Cong C., Meng X., Zhou Q. // Polym. Degrad. Stab. 2023. V. 218. P. 110585.
8. Li G. Y., Koenig J. L. // Rubber Chem. Technol. 2005. V. 78. № 2. P. 355.
9. Nishiyama T., Suzuki T., Hashiguchi Y., Shiotsu S., Fujioka M. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 75. № 3. P. 549.
10. Yamazaki T., Seguchi T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem 1997. V. 35. № 2. P. 279.
11. Klein E., Matis M., Lukeš V., Cibulková Z. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 2. P. 262.
12. Allen N.S., Zeynalov E.B., Taylor K., Birkett P. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 11. P. 1932.
13. Carlsson D. J., Jensen J. P. T., Wiles D. M. // Macromol. Chem. Phys. Suppl. 1984. P. 79.
14. Al-Sammerrai, D., Salih, Z. S. // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. № 2. P. 461.
15. Davand R., Rahimpour M.R., Hassanajili S., Rashedi R. // J. Appl. Polym Sci. 2021. V. 138. № 43. P. 51262.
16. Lin D. G., Vorobyova E. V. // J. Appl. Polym Sci. 2010. V. 118. № 3. P. 1430.
17. Sun Y., He J., Zhong B., Zhu L., Liu F. // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 170. P. 108999.
18. Свиблов И.Н. // Каучук и резина. 1999. № 6. С. 15.
19. Winfield S. Pat. 2211629 USA. 1940.
20. Вернигора А.А., Брунилин Р.В., Бурмистров В.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Чернышов В.В., Новаков И.А. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т 512. № 1. С. 52.
21. Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Вострикова О.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Новаков И.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 8. С. 1662.
22. da Silva E., da Silva Araújo A., Moraes A., de Souza L., Silva Lourenço M., de Souza M., Wardell J., Wardell S. // Sci. Pharm. 2016. V. 84. № 3. P. 467.
23. Яровая О. И., Салахутдинов Н. Ф. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 4. С. 488.
24. Вернигора А.А., Нулидин Д.А., Давиденко А.В., Фан Нгок Ту, Губин С.Г., Губина Е.В., Ваниев М.А., Новаков И.А. // Изв. ВолгГТУ. 2021. № 5. С. 47.
25. Schwetlick K., Habicher W. D. // Polym. Degrad. Stab. 2002. T. 78. № 1. P. 35.
26. Gijssman P. // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 145. P. 2.
27. Vernigora A.A., Davidenko A.V., Salykin N.A., Brunilina L.L., Nebykov D.N., Lavrenov S.N., Isakova E.B., Trenin A.S., Nefedov A.A., Krasnov V.I., Polovyannenko D.N., Novakov I.A. // Russ. Chem. Bull. 2024. T. 73. № 1. С. 168.
28. Flory P. J., Rehner Jr. J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 521.

ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. А. Селезнев^а, Г. В. Степанов^б, С. А. Сафронов^с, Т. П. Алейникова^{д,*},
В. А. Навроцкий^д

^аАкционерное общество “Инжиниринговый центр “Кронштадт”
197760 Санкт-Петербург, г. Кронштадт, ул. Макаровская, д. 2, лит. Л

^бОбщество с ограниченной ответственностью “Стентекс”
121205 Москва, терр. Инновационного центра “Сколково”, ул. Сикорского, д. 11

^сОбщество с ограниченной ответственностью “Интов-Эласт”
404103 Волжский, Волгоградская обл., ул. Александра, д. 60В

^дВолгоградский государственный технический университет
400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята в печать 26.07.2024 г.

Впервые методом функционала плотности в базисе 6-311++G2df, 2p в приближении гибридного функционала M06-2X обнаружено неплоскостное (объемное) строение сульфохлоридных групп в хлорсульфированном полиэтилене. Установлено, что особенности их структуры оказывают прямое влияние на согласованный механизм термической деградации, сопровождающейся образованием углерод-центрированного макрорадикала R_n[•] и атома хлора Cl[•]. Экспериментально доказано участие этих радикалов в процессах структурирования макромолекул при одностадийном получении термопластичных вулканизатов.

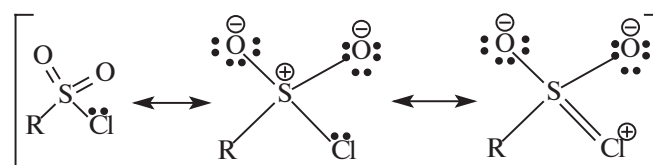
DOI: 10.31857/S2308114724010048, EDN: MFYZNX

ВВЕДЕНИЕ

Хлорсульфированный полиэтилен хорошо известен и широко применяется благодаря своим исключительным защитным свойствам. Он обладает высокой адгезией к металлу, бетону и другим материалам, а также устойчив к агрессивным средам. Такие полезные свойства обеспечиваются специфической структурой полимера, включающей статистическое распределение звеньев этилена, этилхлорида и этилсульфохлорида, содержание которых в макромолекуле хлорсульфированного ПЭ неодинаково [1]. Рассматривая ИК-спектры хлорсульфированного ПЭ (рис. 1), можно выделить два основных типа хлорсодержащих звеньев: этилхлоридные (валентные колебания связи C–Cl при 1400–1100 см⁻¹) и этилсульфохлоридные (валентные колебания O=S=O в интервале 1350–1400 см⁻¹).

Таким образом, проанализировав микро-структуры хлорсульфированного ПЭ, можно утверждать, что наиболее реакционноспособной выступает сульфохлоридная группа, так как в

ее структуре очевидны два реакционных центра (связи C–S и S–Cl), главным из которых представляется атом шестивалентной серы соответствующего хлорангирида сульфокислоты:



Данная делокализация обуславливает повышенную активность связи S–Cl в реакциях нуклеофильного замещения за счет высокой электрофильности атома серы. Увеличение электрофильности серы и способность хлора к нуклеофильному замещению позволяет использовать, например, метилсульфохлорид в качестве инициатора катионной полимеризации 2-оксазолинов с перспективой создания новых амфифильных материалов на основе хлорсульфированного ПЭ [2].

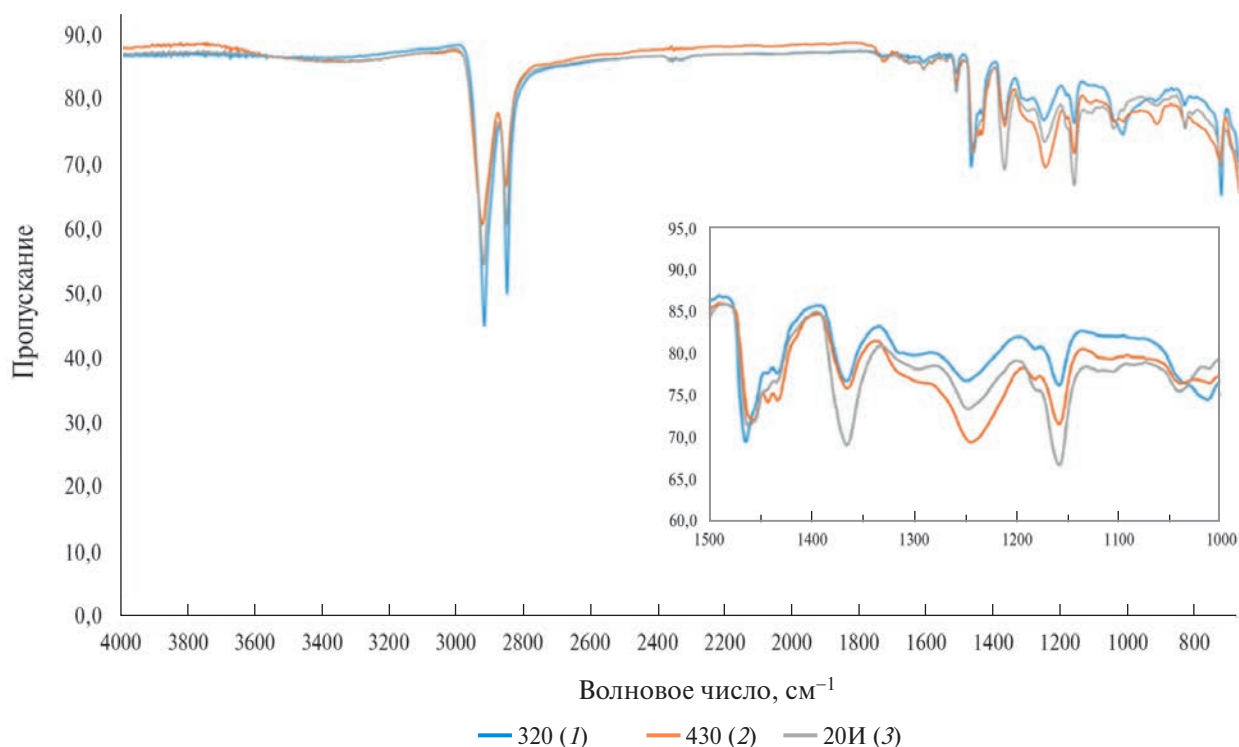


Рис. 1. ИК-спектры пленок хлорсульфированного ПЭ TS 320 (1), TS 430 (2) и 20И (3). На вставке показан увеличенный фрагмент. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Все это свидетельствует о том, что хлорсульфированный ПЭ (продукт превращения полиэтилена в реакции сульфохлорирования) является не только эластичным из-за понижения степени его кристалличности вследствие нарушения регулярности строения макромолекул за счет замещения водорода на хлор, но и одновременно реакционноспособным полимером благодаря сульфохлоридным группам. ХСПЭ полимер способен структурироваться нуклеофильными реагентами [3] или сшиваться при 170°C в присутствии дипентаметилендиурамдисульфида и оксида магния [4]. Необходимо отметить, что многие процессы создания материалов с использованием хлорсульфированного ПЭ проходят при повышенных значениях температуры и сопровождаются его деструкцией с выделением диоксида серы [5]. Как оказалось, хлорсульфированный ПЭ обладает еще и высокой чувствительностью, которая наблюдается при изменении внешнего давления вместе с температурой [6, 7].

Таким образом, можно предположить, что неожиданные факторы, которые необходимо учитывать при создании термопластичных материалов на основе хлорсульфированного ПЭ, связаны с особенностью его микроструктуры, в частности с пространственным расположением

атомов сульфохлоридной группы по отношению к макрорадикалу. К сожалению, на сегодняшний день практика обращения с хлорсульфированным ПЭ позволяет сделать вывод о недостаточно квалифицированном его использовании [6].

Цель настоящей работы заключается в исследовании превращения хлорсульфированного ПЭ в условиях создания термопластичных эластомеров с помощью квантово-химического анализа его структуры, которая определяет механизм термолитиза, который сопровождается генерированием двух свободных радикалов ($R_n^\bullet$ и $Cl^\bullet$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Объектами исследования служили коммерчески доступные хлорсульфированный ПЭ TS 430 с содержанием серы 1 мас.%, хлора 35 мас.% и TS 320 с содержанием серы 1 мас.%, хлора 23 мас. % производства “Tosoh Corp.” (Япония), а также хлорсульфированный ПЭ 20 И с содержанием серы 1.3–1.9 мас. %, хлора 27–32 мас. % Общества с ограниченной ответственностью “Скоропусковский синтез” (Россия); СКЭПТ марки “Vistalon 8800” с содержанием звеньев этилена 53.5 мас. %, пропилена 36.5 мас. % и

Таблица 1. Рецептуры и условия получения термопластичных эластомеров

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Частота вращения роторов, мин^{-1}
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430*	21 : 49 : 30	190	11	100
	35 : 35 : 30			
	49 : 21 : 30			
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020**	30 : 70	150	10	100
	50 : 50			
	70 : 30			

*Использовали смеситель “НААКЕ PolyLab QC”; **смеситель типа “Брабендер”.

этиленднорборнена 10.0 мас.% производства “ЕххонMobil” (США); ПЭВД 10803-020 с показателем текучести расплава $2 \pm 5\%$ г/10 мин и прочностью при разрыве 12.2 МПа Открытого акционерного общества “Казаньоргсинтез” (Россия). Все полимеры применяли без предварительной подготовки.

Образцы для регистрации ИК-спектров (рис. 1) готовили из 2 мас. % раствора хлорсульфированного ПЭ в толуоле. Растворы хлорсульфированного ПЭ TS 320 и TS 430 наносили на фторопластовую подложку и выдерживали в течение 3 ч при 80°C .

ИК-спектры хлорсульфированного ПЭ записывали на воздухе при комнатной температуре на ИК-фурье-спектрометре “Nicolet-6700” с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения в области $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с шагом сканирования 0.5 см^{-1} .

Моделирование конформации сульфохлоридной группы проводили методом функционала плотности на основе набора базисных функций 6-311++G2df, 2p в приближении гибридного функционала M06-2X. Моделирование системы, состоящей из макромолекулы хлорсульфированного ПЭ и четырех макромолекул полиэтилена, осуществляли методом функционала плотности на основе набора базисных функций 3-21 G в приближении гибридного функционала M06-2X. Для квантово-химических исследований использовали пакет прикладных программ Gaussian 16. Revision C. 01.

Исследование термопластичных эластомеров и термопластичных вулканизатов

Термопластичные эластомеры получали в лабораторном смесителе “НААКЕ PolyLab QC” и смесителе типа “Брабендер” при соотношениях и условиях, приведенных в табл. 1. Смешение начинали с добавления в камеру смесителя ПЭВД и его плавления в течение 2 мин при скорости вращения роторов 20 мин^{-1} . Затем добавляли хлорсульфированный ПЭ и проводили смешение в течение 10 мин. Полученную смесь вальцевали с последующим измельчением и изготовлением образцов в виде двусторонней лопатки (ГОСТ 270-75 (Тип I)) с помощью инъекционно-литевой машины “WELBER 30 D”, оснащенной тремя зонами обогрева с объемом впрыска 30 см^3 и усилием смыкания 300 кН, при температуре зон 160, 170 и 190°C , давлении впрыска 80 МПа.

Методики испытаний

Равновесное набухание образцов проводили для определения содержания гель-фракции (табл. 2) в соответствии с ASTM D 2765.

Круглые образцы с диаметром $\sim 12\text{ мм}$ и определенной массой по отдельности помещали в колбу с горячим толуолом при температуре его кипения 110.6°C . Для конденсации паров толуола колбу оснащали обратным холодильником. Образцы выдерживали в течение 6 ч для достижения равновесного набухания и извлечения несшитых макромолекул. По окончании

Таблица 2. Массовое содержание гель-фракции ($\omega_{\text{гель}}$) в тройных термопластичных эластомерах

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	$m_0, \text{г}$	$m_{\text{наб}}, \text{г}$	$m_{\text{суш}}, \text{г}$	$\omega_{\text{гель}}, \%$
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430	21 : 49 : 30	0.3576	2.2940	0.1020	28.52
	35 : 35 : 30	0.3417	2.1919	0.1100	32.19
	49 : 21 : 30	0.3210	1.5856	0.1092	34.0

Примечание. Двойные смеси СКЭПТ / ПЭВД полностью растворились в течение 2 ч экспозиции в толуоле.

Таблица 3. Плотность химической сшивки (ν_c) и молекулярная масса сегмента цепи между узлами сетки (M_c) тройных композитов

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	ρ_i , г/см ³	Q_p	$\nu_c \times 10^6$, моль/см ³	$M_c \times 10^{-3}$, г/моль
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430	21 : 49 : 30	0.939	26.07	7.9	118.5
	35 : 35 : 30	0.935	22.86	10.0	94.0
	49 : 21 : 30	0.983	17.08	15.6	63.0

Таблица 4. Общая плотность сшивки ($\nu_{\text{общ}}$) тройных термопластичных эластомеров

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	G_∞ , Па	$\nu_{\text{общ}} \times 10^6$, моль/см ³
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430	21 : 49 : 30	136150	14.24
	35 : 35 : 30	180630	18.90
	49 : 21 : 30	236940	24.79

указанного времени образцы извлекали из колбы, удаляли остатки растворителя с его поверхности и взвешивали его на аналитических весах. Затем образцы выдерживали до постоянной массы и снова взвешивали. Содержание геля оценивали по формуле:

$$\omega_{\text{гель}} = \frac{m_{\text{суш}}}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 – начальная масса образца и $m_{\text{суш}}$ – после экстракции.

Плотность химических сшивок ν_c (табл. 3), которая связана с молекулярной массой сегмента цепи между узлами сетки M_c , определяли по равновесному набуханию с использованием уравнения Флори–Ренера [8]:

$$\nu_c = \frac{-(\ln(1 - V_k) + V_k + \chi_{pk} \cdot V_k^2)}{\rho_i \cdot V_p \cdot \left(V_k^{\frac{1}{3}} - \frac{V_k}{2} \right)}$$

Здесь V_k – объемная доля полимера в набухшем состоянии, $V_k = 1/(1 + Q_p)$, где Q_p – равновесная степень набухания образца; χ_{pk} – параметр термодинамического взаимодействия растворитель–полимер (константа Хаггинса, $\chi_{pk} = 0,31$); ρ_i – плотность образца; V_p – мольный объем растворителя (118.13 моль/см³).

Равновесную степень набухания образца Q_p определяли по формуле

$$Q_p = \frac{\rho_i \cdot \left(\frac{m_{\text{наб}}}{m_0} - 1 \right) + \frac{m_0 - m_{\text{суш}}}{m_0}}{\rho_{\text{р-ля}} \cdot \left(1 - \frac{m_0 - m_{\text{суш}}}{m_0} \right)},$$

где m_0 – начальная масса образца, $m_{\text{наб}}$ – масса образца в набухшем состоянии, $m_{\text{суш}}$ – масса высушенного образца после экстракции, ρ_i – плотность образца, $\rho_{\text{р-ля}}$ – плотность растворителя (0.78 г/см³).

Молекулярную массу сегмента цепи между узлами сетки M_c рассчитывали по формуле

$$M_c = \frac{\rho_i}{\nu_c}.$$

Изучение динамических характеристик термопластичных эластомеров осуществляли в соответствии с АСТМ Д6601-02 и Д5992-96 с помощью реометра “MonTech MDR 3000 Professional” в режиме работы DMDR для определения величины общей плотности сшивок термопластичных эластомеров (табл. 4). По результатам динамических реологических испытаний устанавливали взаимосвязь равновесного динамического модуля с общей плотностью сшивки в соответствии с кинетической теорией эластичности резины [9, 10]:

$$\nu_{\text{общ}} = \frac{G_\infty}{3RT},$$

где $\nu_{\text{общ}}$ – общая плотность сшивки (моль/см³), G_∞ – равновесный динамический модуль (Па), R – абсолютная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/(моль К)), T – температура испытания (383.15 К).

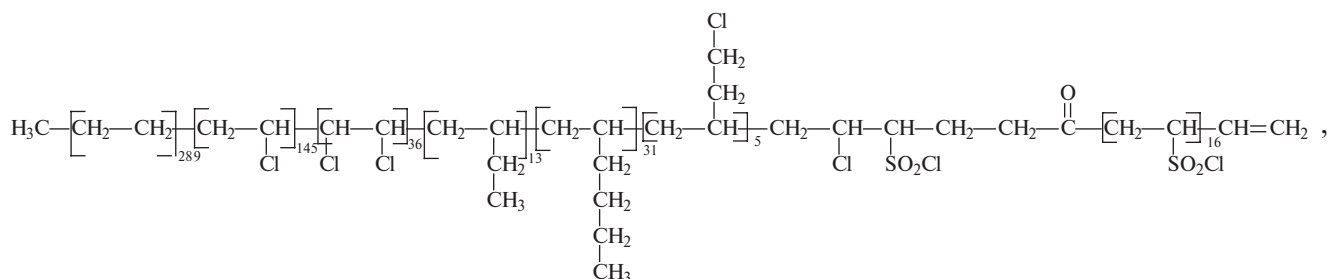
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура макромолекул хлорсульфированного ПЭ, характеризующаяся элементарным составом, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, наличием

дефектных звеньев, строением и реакционной способностью концевых групп, определяется условиями синтеза и в основном обуславливает его свойства. Особое внимание следует обратить на дефектные звенья, которые можно представить в качестве функциональных групп, отличающихся остаточной ненасыщенностью и кислородсодержащими группами исходного полиэтилена, хлорсодержащими звеньями, а

главное, сульфохлоридными группами, энергия диссоциации связи сера-хлор (286 кДж/моль) в которых заметно отличается от связи углерод-хлор (351 кДж/моль) в основной цепи.

Таким образом, на основании изложенного выше и с учетом работы [1] хлорсульфированный ПЭ со среднечисленной $M \sim 26.0 \times 10^3$ можно представить общей формулой



которая с очевидностью свидетельствует о реальной полифункциональности этого полимера.

Особый интерес представляет пространственное расположение сульфохлоридных групп, спровоцировавшее необходимость дополнительно проанализировать их расположение в макромолекуле хлорсульфированного ПЭ с использованием квантово-химического моделирования на примере метилсульфохлорида в качестве модели.

В результате оптимизированной конформации оказалось, что эта молекула имеет

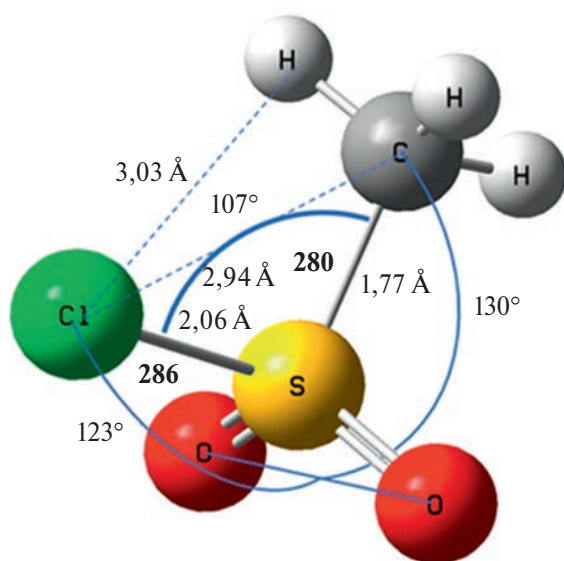


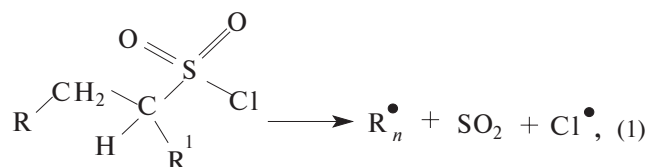
Рис. 2. Оптимизированная конформация сульфохлоридной группы в метилсульфохлориде.

неплоскостное (объемное) строение. На рис. 2 видно, что атом хлора и углеводородный радикал расположены под углами 121° и 130° соответственно по отношению к плоскости, в которой находится $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, угол $\text{C}-\text{S}-\text{Cl}$ составляет 107° , т.е. атом хлора располагается почти в ортогональном положении по отношению к углеводородному макрорадикалу.

С увеличением температуры атом хлора приближается к углеводородному радикалу с одновременным ограничением амплитуды деформационных колебаний, вплоть до одновременного разрыва связей $\text{C}-\text{S}$ и $\text{S}-\text{Cl}$. Разрыв упомянутых связей сопровождается уменьшением объема активированного комплекса, о чем свидетельствует сильно отрицательное изменение энтропии активации ($\Delta S^\ddagger = -134.2$ Дж/моль К) [7]. Это также подтверждается снижением количества HCl в продуктах термоллиза хлорсульфированного ПЭ при увеличении внешнего давления (см. табл. 5).

Особенности пространственного расположения сульфохлоридных групп проявляются при их термической деградации. До 373 К для хлорсульфированного ПЭ наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения, сопровождающиеся гетеролизом связи $\text{S}-\text{Cl}$. С повышением температуры активируется связь $\text{C}-\text{S}$, и по данным синхронного термического анализа, совмещающего термогравиметрический анализ с ИК-спектроскопией газообразных продуктов, при скорости нагревания образцов хлорсульфированного ПЭ 0.5 град/мин обнаружено выделение SO_2 при 398 К, а в интервале 403–443 К константа скорости накопления SO_2 возрастает в 10 раз от 0.43 до $4.24 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [7]. Следовательно, увеличение

температуры (выше 398 K) принципиально изменяет механизм термолитической связи S–Cl, и вместо гетеролиза наблюдается ее гомолиз, причем одновременно со связью C–S с выделением SO₂ и образованием углерод-центрированного макро-радикала R_n[•] и атома хлора [7]:



где R_n[•] – макро-радикал R–CH₂–C[•]–HR¹.

Такую трансформацию можно объяснить близостью величин энергии диссоциации связей S–Cl и C–S (226 и 280 кДж/моль соответственно), что согласуется с известным представлением о гомолизе, требующим наименьших затрат энергии для разрыва одинарных связей. Необходимо проанализировать дальнейшее превращение радикалов R_n[•] и Cl[•] в процессе термолитической хлорсульфированного ПЭ, которое проходит исключительно под диффузионным контролем. Наиболее вероятна их рекомбинация, характеризующаяся низкой энергией активации (~4 кДж/моль), и ее нельзя исключить:



В этом случае оба радикала не принимают участия в процессе структурирования макромолекул. Однако в высоковязкой среде перемещение свободных радикалов замедляется, и, с учетом ограниченного времени их жизни, они могут реагировать с нейтральными макромолекулами до встречи между собой. Углерод-центрированный макро-радикал R_n[•] с наибольшей вероятностью будет присоединяться к остаточной двойной связи соседних макромолекул или рекомбинировать с другими макро-радикалами [11]:



Эффективность присоединения углерод-центрированных макро-радикалов по ненасыщенной связи (реакция (3)) можно оценить, если термическая деградация сульфохлоридной группы хлорсульфированного ПЭ будет проходить в условиях реакционного смешения с полимером, содержащим ненасыщенные связи. Можно предположить, что с увеличением содержания ненасыщенных связей в смеси будет возрастать степень сшивания, обычно характеризующаяся количеством гель-фракции и среднечисленной молекулярной массой между сшивками.

Для атома хлора Cl[•] кроме рекомбинации можно ожидать как его присоединения по двойной связи (ΔH = –75 кДж/моль), так и отрыва водорода от других макромолекул (ΔH = –12.5 кДж/моль). Очевидно, что по энергетическим соображениям отрыв не только предпочтителен, но и одновременно полезен, потому что сопровождается генерированием углерод-центрированного макро-радикала R_m[•] (реакция (4)), который может принимать участие в процессе структурирования макромолекул по реакции (3):



По количеству HCl в продуктах термолитической хлорсульфированного ПЭ можно судить о вкладе реакции (4) в процесс структурирования. Вместе с тем неожиданной оказалась зависимость этой реакции от внешнего давления [7].

Так, содержание HCl в продуктах термолитической хлорсульфированного ПЭ по сравнению с теорией при давлении 0.19, 0.24 и 0.54 МПа составляет 50.4, 46.5% и только следы соответственно. Видно, что количество HCl в продуктах термолитической заметно различается. Если при изменении давления от 0.19 до 0.24 МПа около половины атомов Cl[•] отрывают водород от субстрата по реакции (4), то при давлении 0.54 МПа хлористого водорода в продуктах практически нет, значит Cl[•] в основном рекомбинировал с макро-радикалом R_n[•] по реакции (2).

Итак, термолитический хлорсульфированного ПЭ проходит с образованием двух свободных радикалов R_n[•] и Cl[•] по реакции (1). Эти радикалы могут рекомбинировать по реакции (2), присоединяться по кратной связи по реакции (3) или отрывать водород от соседних макромолекул по реакции (4). В связи с чем возникает необходимость оценить роль этих радикалов в процессах структурирования макромолекул, например при создании смесевых полимерных композитов.

Термопластичные материалы на основе хлорсульфированного ПЭ

Полимерные смеси, используемые для получения особого класса высокоэффективных термопластичных эластомеров, сочетающих высокую эластичность с необходимыми механическими свойствами, привлекают внимание специалистов и являются одними из самых эффективных материалов, заменяющих не способные к вторичной переработке терморезиновые каучуки [12–14].

Такие материалы представляют собой отдельную группу полимерных композитов гетерофазной морфологии, которые перерабатываются

литьевыми методами подобно термопластам, проявляя при этом эксплуатационные свойства классических вулканизатов. Из всех материалов этой группы выделяют термопластичные полиолефины (ТПО) и термопластичные вулканизаты (ТПВ) [15, 16]. ТПО получают смешением эластомера с расплавом термопласта при высоких сдвиговых деформациях в двухроторном смесителе или двухшнековом экструдере. В результате смешения образуется дисперсная система, сформированная как за счет сегментальной растворимости макромолекул термопласта и эластомера, так и их физико-химических взаимодействий, включая механические зацепления. Создание ТПВ обеспечивается добавлением вулканизирующих агентов к ТПО [14] в двухстадийном процессе, включающим их распределение в массе эластомера при 333–353 К с последующим смешением с расплавом термопласта при высоких сдвиговых деформациях.

Учитывая особенности структуры хлорсульфированного ПЭ, содержащего сульфохлоридные группы, способные генерировать углерод-центрированные макрорадикалы $R_n^\bullet$ и атомы хлора $Cl^\bullet$ при температуре выше 398 К, мы впервые предположили, что ТПВ можно получать в одну стадию, минуя стадию создания ТПО. Очевидно, особенности свойств ТПВ обусловлены их специфической структурой, сформированной в результате неизбежных взаимодействий макромолекул, в том числе за счет дефектных звеньев, которые можно представить

в качестве функциональных групп (рис. 3). В процессе смешения в условиях повышенной температуры и сдвиговых деформаций функциональные группы термомеханически активируются, вероятность их взаимодействия значительно повышается, поэтому такое смешение можно считать реакционным [17].

Ранее предполагалось химическое взаимодействие хлорсульфированного ПЭ с маленизированным полипропиленом, хотя авторы работы [4] позиционировали его в качестве компатилизатора. В результате кооперативного эффекта таких взаимодействий формируются композиты, представляющие собой эмерджентные (целостные) системы, состоящие из отдельных фаз (рис. 3). Этот композит кроме ТПВ включает макромолекулы термопласта и эластомера, не подвергавшиеся структурированию, а также макромолекулы хлорсульфированного ПЭ, которые за время смешения (10–11 мин) не подверглись термической деструкции, т.е. термопластичный эластомер (рис. 3) представляет собой совокупность индивидуальных макромолекул вместе с ТПВ. Макромолекулы термопласта и эластомера, размягчаясь и расплавляясь при нагревании, выполняют роль временных пластификаторов и обеспечивают термопластичные свойства.

Анализируя роль свободных радикалов $R_n^\bullet$ и $Cl^\bullet$ в процессе структурирования макромолекул, следует особо отметить поведение атома $Cl^\bullet$, который может оказаться наиболее полезным, если

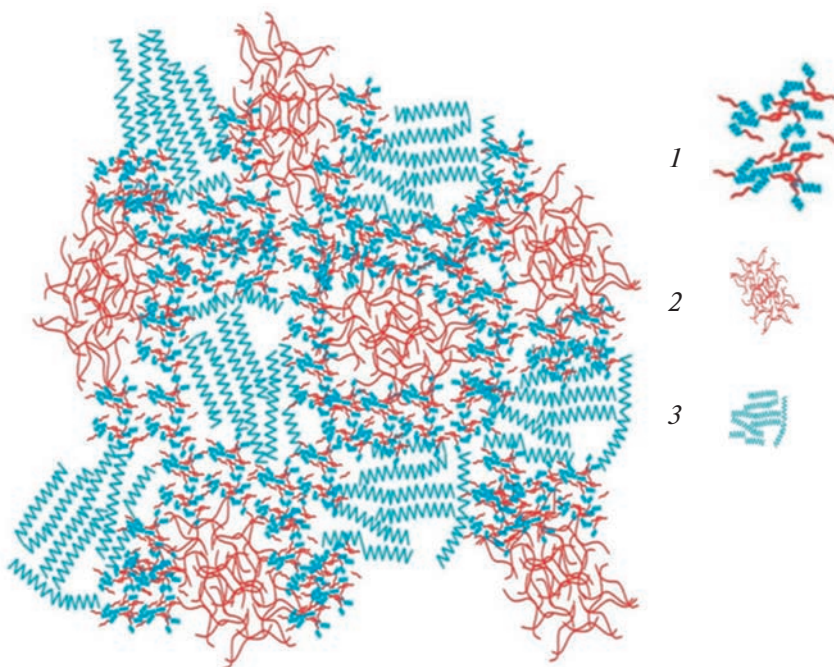


Рис. 3. Макроструктура ТПЭ: 1 – термопластичный вулканизат, 2 – эластомер, 3 – термопласт.

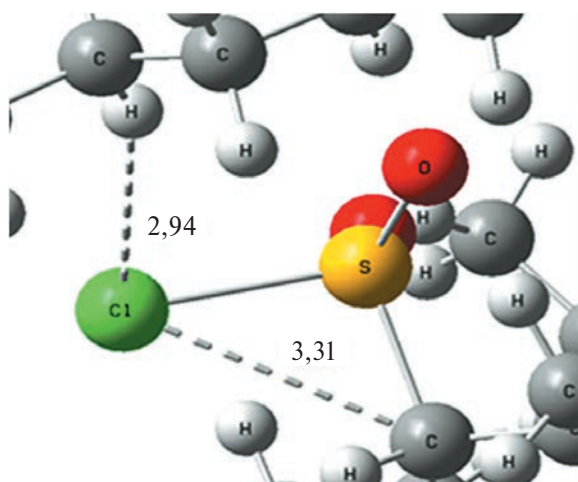


Рис. 4. Макромолекула хлорсульфированного ПЭ в окружении макромолекул полиэтилена.

будет отрывать водород от соседних макромолекул. И эта возможность у него появляется при смешении хлорсульфированного ПЭ, например, с ПЭВД.

Как видно на рис. 4, атомы сульфохлоридного хлора в такой смеси располагаются ближе к атому водорода макромолекул полиэтилена (2.94 Å), чем к углерод-центрированному макрорадикалу (3.31 Å) хлорсульфированного ПЭ. Такая архитектура модельной композиции убедительно объясняет возможность отрыва водорода от полиэтилена атомом хлора с генерированием углерод-центрированных макрорадикалов, рекомбинирующих не только между собой, но и с другими макрорадикалами с получением сверхпрочного полиэтилена [7].

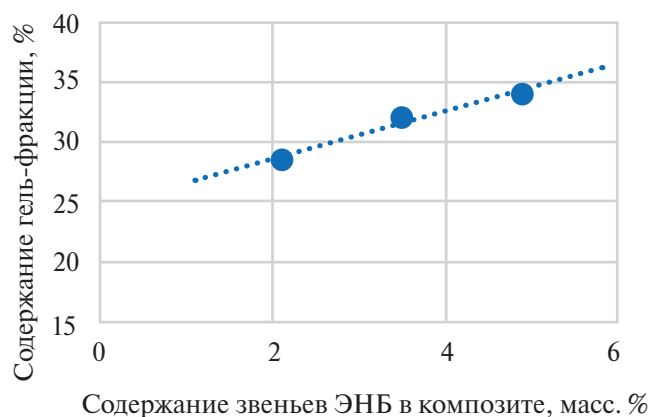


Рис. 5. Количество гелевой фракции в композите.

Участие в структурировании макрорадикала $R_n^{\cdot}$ можно проследить при создании трехкомпонентных композитов, включающих не только хлорсульфированный ПЭ, но и СКЭПТ, содержащий до 10% звеньев этилиденнорборнена (ЭНБ). Анализ структурных особенностей термопластичного эластомера на основе хлорсульфированного ПЭ / ПЭВД / СКЭПТ методами равновесного набухания (табл. 2, 3) и вибрационной реометрии (табл. 4) показал, что при равном содержании хлорсульфированного ПЭ увеличение СКЭПТ приводит к накоплению гелевой фракции и химических сшивок композита (рис. 5, 6).

Увеличение звеньев ЭНБ свидетельствует о присоединении углерод-центрированных

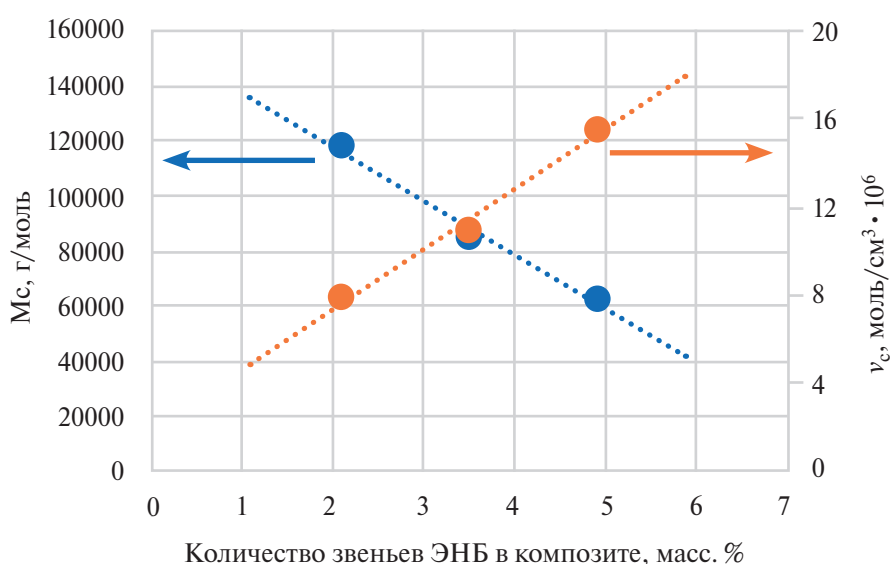
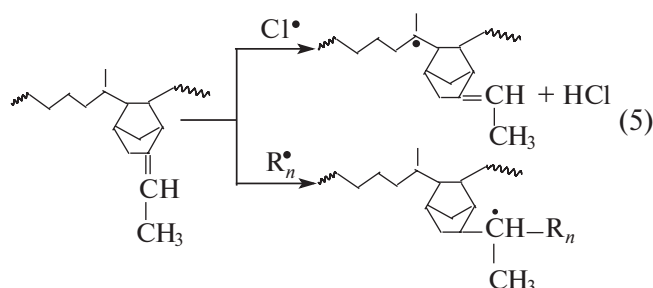


Рис. 6. Плотность химической сшивки (1) и молекулярная масса сегмента цепи (2) между узлами сетки композита.

макрорадикалов по двойным связям этилиден-норборнена, обеспечивая формирование сетчатой структуры:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведенными квантово-химическими исследованиями установлено, что структура хлорсульфированного ПЭ определяет его превращение при термическом воздействии и способствует одновременному гомолитическому разрыву связей C-S и S-Cl в сульфохлоридной группе за счет ограничения их амплитуды деформационных колебаний. Образующиеся при этом углерод-центрированный макрорадикал $R_n^\bullet$ и атом хлора $Cl^\bullet$, присоединяясь к двойным связям соседних макромолекул или отрывая от них атомы водорода, содействуют структурированию макромолекул и обеспечивают одностадийный синтез термопластичных вулканизатов, минуя термопластичные полиолефины. Обнаружен парадоксальный физический эффект уменьшения объема переходного комплекса ($\Delta S^\ddagger = -134.2$ Дж/моль К) по сравнению с исходной молекулой одновременно с повышением температуры, который нуждается в дополнительном исследовании и осмыслении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nersasian A., Andersen D.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1960. V. 4. № 10. P. 74.
2. Blokhin A.N., Kurlykin M.P., Razina A.B., Dudkina M.M., Ten'kovcev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 4. P. 421.
3. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979.
4. Mandal A.K., Siddhanta S.K., Chakraborty D.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 11. P. 40312.
5. Навроцкий А.В., Степанов Г.В., Сафронов С.А., Гайдадин А.Н., Селезнев А.А., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // Докл. РАН. 2018. Т. 480. № 3. С. 297.
6. Smejda-Krzewicka A., Mrozowski K., Kobedza P. // Materials. 2022. V. 15. P. 7276.
7. Селезнев А.А., Навроцкий А.В., Сафронов С.А., Навроцкий В.А. // Журн. прикл. химии 2023. Т. 96. № 5. С. 459.
8. Spontak R.J., Patel N.P. // Curr. Opin. Coll. Int. Sci. 2000. № 5. P. 333.
9. Hutchings L.R., Dodds J.M., Rees D., Kimani S.M., Wu J.J., Smith E. // Macromolecules. 2009. № 42. P. 8675.
10. Wang W., Zhang J., Jiang F., Wang X., Wang Z. // Appl. Polym. Mater. 2019. № 1. P. 571.
11. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
12. Abdou-Sabet S., Puydak R.C., Rader C.P. // Rubb. Chem. Technol. 1996. V. 69. P. 476.
13. Nanying N., Shangqing L., Hanguang W., Hongchi Tian, Pengjun Y., Guo-Hua H., Ming T., Liqun Z. // Progr. Polym. Sci. 2018. V. 79. P. 61.
14. Kinsuk N. // Rubb. Chem. Technol. 2007. V. 80. P. 504.
15. Brydson's Plastics Materials / Ed. by M. Gilbert. Oxford: Elsevier, 2017.
16. Drobny J.G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. Oxford: Elsevier, 2014.
17. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.

УДК 541.64:547.34

ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНО АКТИВНЫМИ ФОСФОРБОРАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

© 2024 г. В. Ф. Каблов^а, Н. А. Кейбал^а, В. Г. Кочетков^{а,*}

^аВолгоградский государственный технический университет

404121 Волжский, ул. Энгельса, 42а

*e-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята в печать 21.04.2024 г.

Разработаны новые фосфорборазотсодержащие продукты, способствующие вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также повышению их огне-теплозащитных и адгезионных характеристик. Изучена структура данных продуктов, определены условия их получения и основные свойства. Обобщены результаты исследований и разработок ряда огне-теплозащитных материалов, в частности защитных покрытий для резин на основе полихлоропрена и хлорсульфированного полиэтилена, защитных покрытий на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластиков и эластомерных материалов. Описана возможность применения фосфорборазотсодержащих продуктов в качестве аппретирующих компонентов для наполнителей — микроволокон и микросфер.

DOI: 10.31857/S2308114724010057, EDN: MFVXPL

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные полимерные материалы широко применяют в производстве ракетной, авиационной и морской техники, в том числе при создании конструкций специального назначения, работающих в экстремальных условиях. Актуальным для многих полимерных материалов является повышение их огнезащитности, теплозащитных свойств и стойкости к высоким значениям температуры.

Эффективность огнезащитного покрытия определяется комплексом эндотермических физико-химических превращений: плавлением, кипением и сублимацией компонентов, термодеструкцией [1], пиролизом, нагреванием газов пиролиза и их вдувом в коксовый слой и поверхностную зону, а также процессами изменения химической структуры материала — вспучиванием, порообразованием, коксованием [2]. Большая доля поступающего тепла расходуется на распад химических связей в полимере при термодеструкции с выделением низкомолекулярных продуктов и нагревание этих продуктов до высокой температуры. Совокупность физико-химических и структурных превращений в материале, а также низкая тепло- и теплопроводность огнезащитного материала

обеспечивают эффективное выполнение функции теплозащиты.

Реализация указанных физико-химических превращений по всему объему огне-теплозащитного материала представляет собой сложную задачу.

Эффективными способами, позволяющими регулировать свойства огнезащитного материала, можно назвать использование функционально-активных компонентов и модифицирующих добавок, интенсивно влияющих на процессы коксования, вспучивания, деструкции, структурирования и другие физико-химические превращения. Так, в работах И.А. Новакова с сотрудниками [3–5] исследованы фосфорсодержащие соединения, применяемые в качестве огнезащитных добавок.

Одним из способов снижения горючести материалов и повышения теплозащитных свойств, призванных существенно повысить эффективность огнезащиты материалов, является применение интумесцентных (вспучивающихся) покрытий, имеющих в своей структуре соединения с атомами фосфора, азота и бора. Их комбинация может усиливать огне-теплозащиту за счет синергического эффекта. Механизм действия покрытия, содержащего указанные соединения,

заключается в том, что при воздействии пламени на полимерный материал, а также во время его деструкции и окисления фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, необходимого для поддержания процесса горения. На поверхности полимера образуется также вспененный стеклообразный слой полифосфорной кислоты с низкой теплопроводностью, который уменьшает количество тепла, проходящего внутрь полимера. Фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции, приводящих к образованию “коксовой шапки”. При пиролизе полимеров, содержащих соединения фосфора, формируются фосфорная кислота и ее ангидриды, которые катализируют дегидратацию и дегидрирование и способствуют карбонизации.

Фосфорорганические соединения действуют преимущественно в конденсированной фазе, изменяя направление процессов деструкции, увеличивая тем самым коксовый остаток и понижая количество газообразных горючих продуктов [6]. Некоторые виды фосфорсодержащих антипиренов разлагаются с образованием газообразных соединений; в этом случае фосфор обеспечивает образование сажевых конгломератов, что снижает полноту сгорания. Введение фосфорсодержащих фрагментов в полимерные композиции не только понижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства.

Однако ассортимент высокоэффективных фосфоразотсодержащих антипиренов, выпускаемых мировой промышленностью,

недостаточен и может быть расширен за счет синтеза новых синергетических фосфор-, азот-, бор-, галогенсодержащих соединений.

Не в полной мере изучены и вопросы применения огнетеплозащитных покрытий, наносимых на композиционные и эластомерные материалы, в том числе с учетом адгезии, термической стойкости и воздействия статических и динамических механических нагрузок.

Таким образом, в настоящее время разработка огнетеплозащитных полимерных материалов и покрытий, подбор основных компонентов (полимерного связующего, антипирена, наполнителя), получение и применение новых фосфоразотсодержащих антипиренов и добавок, оценка эффективности их огнезащитного действия является актуальной задачей.

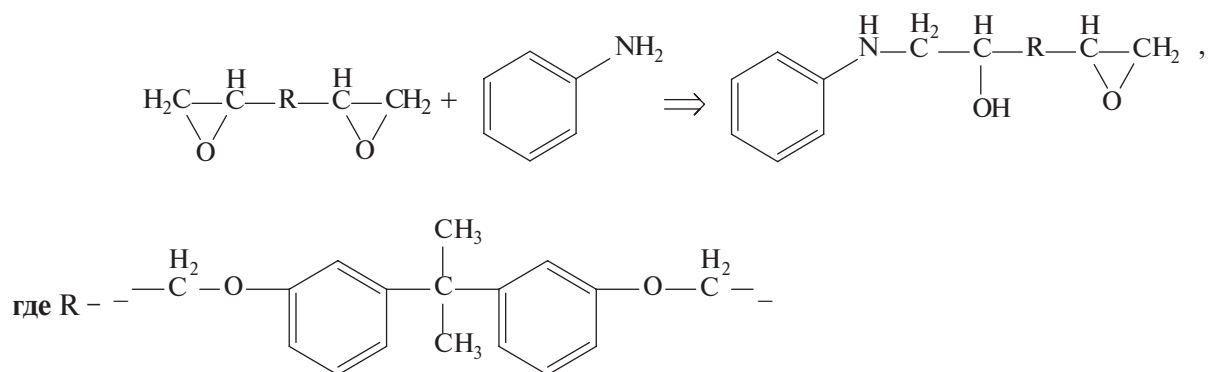
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследований разработали новые фосфорборазотсодержащие продукты, способствующие вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также повышению их огнетеплозащитных и адгезионных свойств.

Установили, что при взаимодействии бората метилфосфита, полученного в соответствии с работой [7], с эпоксидно-диановой смолой марки “ЭД-20” (CAS № 25068-38-6) и анилином (99.5%, №242284; “Sigma-Aldrich”) при массовом соотношении 2.5 : 1.0 : 2.5 образуется фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА).

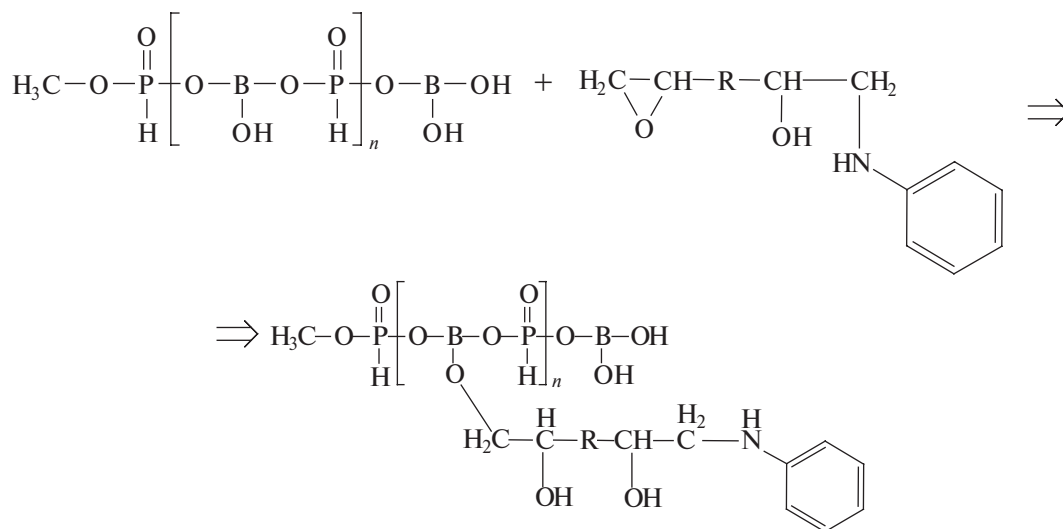
Реакция протекает в две стадии.

На первой стадии происходит взаимодействие анилина с эпоксидной смолой ЭД-20 (1 : 1) с образованием связи C—OH:



Во время второй стадии возникает реакция продукта первой стадии с рассчитанным количеством бората метилфосфита. Взаимодействие протекает по связи В—ОН и эпоксигруппе

смолы ЭД-20 с разрывом эпоксидного кольца и образованием гидроксильной группы и связи $-B-O-C-$:



Разработанный продукт имеет следующие физические свойства: плотность 1.491–1.517 г/см³, температура плавления 88.0°C, содержание летучих веществ 0.75%, показатель преломления 1.510–1.522.

В результате исследований подобрали условия реакций, исключаящие гелеобразование в процессе синтеза и обеспечивающие длительную стабильность продукта.

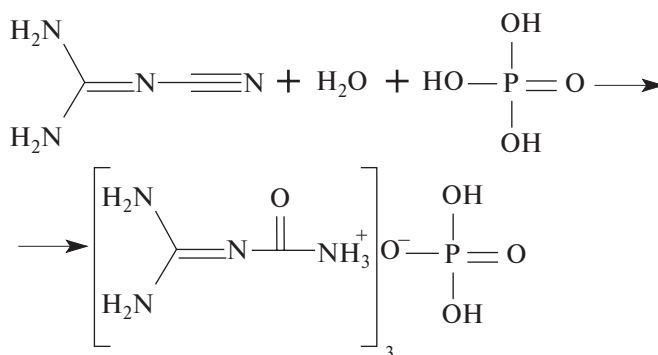
Продукт содержит в своем составе группы –P=O (1100–1290 см⁻¹), –P–O–B– (900–1050 см⁻¹), –B–OH (3240–3250 см⁻¹), –C–NH– (1645–1660 см⁻¹) и C–OH (1250–1260 см⁻¹), наличие которых подтверждено данными ИК-спектроскопии [8]. Структура, состав, наличие гидроксильных групп, высокое содержание групп –P=O и –B–OH усиливает огнетеплозащитную эффективность продукта и обуславливает возможность его использования в качестве антипирена для полимерных материалов.

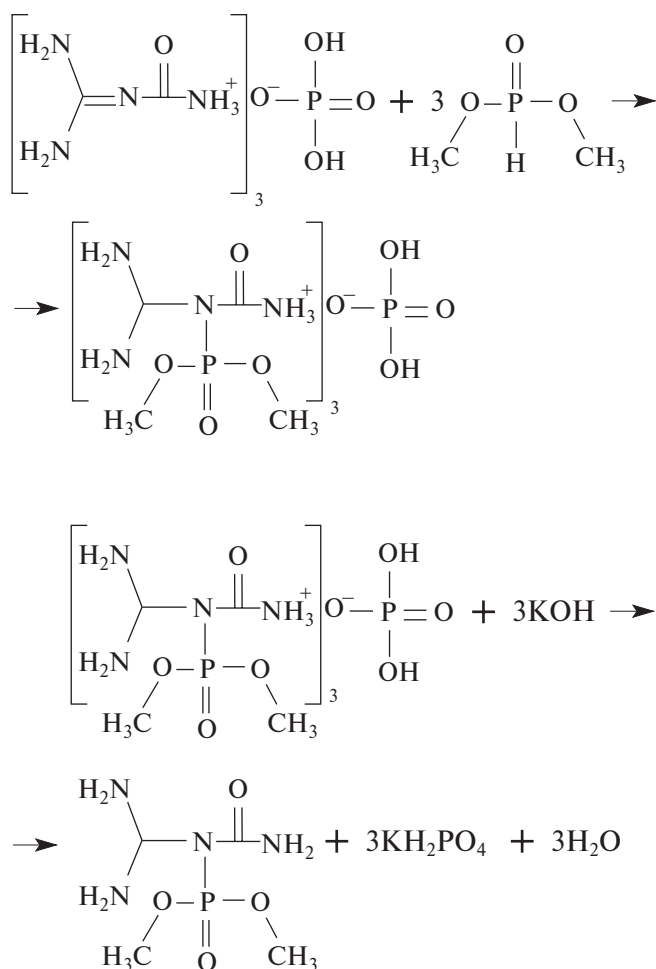
Кроме того, наличие групп первичных и вторичных аминов, являющихся адгезионно-активными, свидетельствует о возможности усиления адгезионного взаимодействия полимерного материала, содержащего разработанный продукт, с различными полимерными подложками.

Также в качестве фосфоразотсодержащего модификатора получили диметилкарбамил

(диаминометил)фосфорамид (ДДФ). Синтез и выделение ДДФ проводили по методике, описанной в работе [9]. На первой стадии дициандиамида (99%, № D76609; “Sigma-Aldrich”) взаимодействует с 50% фосфорной кислотой (99.99%, № 345245; “Sigma-Aldrich”) при мольном соотношении 1 : 1 и температуре 75°C в течение 35 мин с образованием гуанилмочевинфосфата с концентрацией твердого вещества 50–70%. На второй стадии к реакционной системе добавляли по каплям диметилфосфит (98%, № D178454; “Sigma-Aldrich”), поднимали температуру до 120°C и выдерживали систему в течение 3.5 ч; мольное соотношение реагентов 1.0 : 1.5.

ДДФ образуется при взаимодействии дициандиамида с диметилфосфитом в растворе фосфорной кислоты:





Состав и строение полученных соединений подтверждали ИК-спектроскопией (идентифицированы группы NH_2^- ($3465\text{--}3490\text{ см}^{-1}$), $-\text{N}-\text{P}=\text{O}$ ($1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$), $-\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ ($3440\text{--}3450\text{ см}^{-1}$) и $-\text{C}-\text{N}-$ ($1645\text{--}1660\text{ см}^{-1}$)) с помощью ИК-фурье-спектрометра “Nicolet-6700” [10] и анализа спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{31}P .

Наличие в составе продукта аминогрупп позволяет ожидать адгезионной активности данного соединения, а близкое к оптимальному соотношение атомов азота и фосфора [11–13] определяет высокие огнезащитные характеристики.

Модифицирующая добавка ДДФ растворима в воде и нерастворима в ацетоне, содержит 16.6% Р и 29.9% N, имеет температуру плавления $132\text{--}135^\circ\text{C}$.

Исследование влияния ФЭДА и ДДФ на термостабильность проводили на резинах на основе каучука СКЭПТ-40, содержащих 30 мас. ч. наполнителя (высокодисперсный оксид кремния БС-120) и серную вулканизующую группу. В качестве образцов сравнения изготовили

эластомерную композицию, не содержащую модификатора (К).

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ISO 2393:2014 “Rubber Test Mixes — Preparation, Mixing and Vulcanization — Equipment and Procedures”). Вулканизацию резиновой смеси проводили в прессе “Carver” при температуре 165°C в течение 40 мин.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей измеряли на реометре “MDR 3000 Professional” по ASTM D 2084-79 [14]. Когезионную прочность композиций устанавливали в соответствии с ISO 9026:2007 [15], упруго-прочностные свойства резин — по ISO 37-2020 [16]. Испытания на стойкость к термическому старению резин выполняли согласно ISO 188-2013 [17]. Для оценки огне- и теплозащитных свойств образцов использовали следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазматрона, потерю массы образца и скорость линейного горения (методика МТИ-12, ISO 4589-84) [18]). При высокотемпературном воздействии пламени горелки на поверхности образца температура составляла 2000°C .

Исследование влияния содержания ДДФ на адгезионные свойства композиции выполняли по ASTM D3163-01 [19], при склеивании образцов клеевым составом на основе полихлоропрена марки “88CA” (CAS № 9010-98-4).

Влияние введения исследуемых добавок на величину коксового остатка и тепловыделения характеризовали методами ДТА и ТГА с помощью дериватографа “Q-1500D”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние фосфорборазотсодержащего олигомера на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных покрытий на основе перхлорвиниловой смолы для стеклопластика

В качестве функционально-активного фосфорборсодержащего компонента был использован фосфорборазотсодержащий олигомер ФЭДА, способствующий вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также улучшению их огнетеплозащитных и адгезионных свойств [8, 20].

Для того чтобы иметь возможность применения огнезащитное покрытие, необходимо также решить задачи обеспечения адгезии между

Таблица 1. Влияние содержания ФЭДА на огнетеплозащитные свойства покрытия на основе ПХВС

Содержание ФЭДА, %	Толщина покрытия, мм	Коэффициент вспучивания	Температура необогреваемой стороны подложки через 25 с, °С	Время достижения предельного состояния, с
—	0	—	—	18
0	0.7	1.55	247	29
0	1.0	2.7	223	32
2.5	0.7	4.89	131	44
2.5	1.0	5.55	115	52
5.0	0.7	5.12	116	48
5.0	1.0	6.00	108	57
7.5	0.7	5.64	109	55
7.5	1.0	6.47	102	63

покрытием и полимерным материалом и долговечности при эксплуатации.

Исследования огнетеплозащитных свойств покрытий были проведены воздействием на покрытый образец стеклопластика пламени плазмоторона. Из табл. 1 видно, что увеличение содержания ФЭДА в составе покрытия повышает огнетеплозащитные характеристики покрытия — растет коэффициент вспучивания, увеличивается время прогревания защищаемого материала. Это обусловлено высокой вспучивающей способностью добавок, выделением при их разложении газообразных веществ, способствующих более интенсивному образованию кокса на поверхности защищаемого материала [21, 22].

Необходимо отметить, что преимуществом разработанных добавок может быть проявление огнезащитного эффекта по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии пламени на покрытие, а также во время деструкции и окисления покрытия, входящие в состав модификатора фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и, препятствуя поступлению кислорода, останавливают процесс горения. В соответствии со вторым механизмом, фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции, приводящих к формированию слоя кокса, имеющего пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе [23, 24].

Для сравнения огнезащитной эффективности ФЭДА были испытаны образцы стеклопластика с нанесенным покрытием толщиной 0.7 мм (содержание добавки 7.5%). Выявлено, что время достижения предельного состояния — потери целостности и начала деструкции стеклопластика при прогревании образца до 280–300 °С в 2 раза больше, чем у покрытия, не содержащего модификатор.

Необходимым условием высокой огнетеплозащитной эффективности является начало вспучивания покрытия при более низкой температуре, так как термостойкость защищаемых полимерных композиционных материалов составляет 110 °С. Разработанное покрытие, содержащее ФЭДА, начинает вспучиваться при 100 °С, что обеспечивает эффективную теплозащиту самого композиционного материала.

Следует отметить, что повышение содержания ФЭДА выше 7.5% снижает огнестойкость покрытия вследствие образования крупнопористой пены, характеризующейся худшими теплоизолирующими свойствами. Кроме того, прослеживается тенденция нарушения целостности вспученного теплоизолирующего слоя за счет интенсивного газовыделения.

Процесс вспучивания покрытия можно разделить на несколько последовательных стадий. На рис. 1 представлено изменение температуры изученных образцов во времени.

Процесс достижения образцом критической температуры начала деструкции стеклопластика можно разделить на три периода. На начальном периоде (до 12 с) происходит интенсивное прогревание образца защищаемого материала с покрытием до 30–60 °С. Состояние покрытия при этом не изменяется. На втором этапе

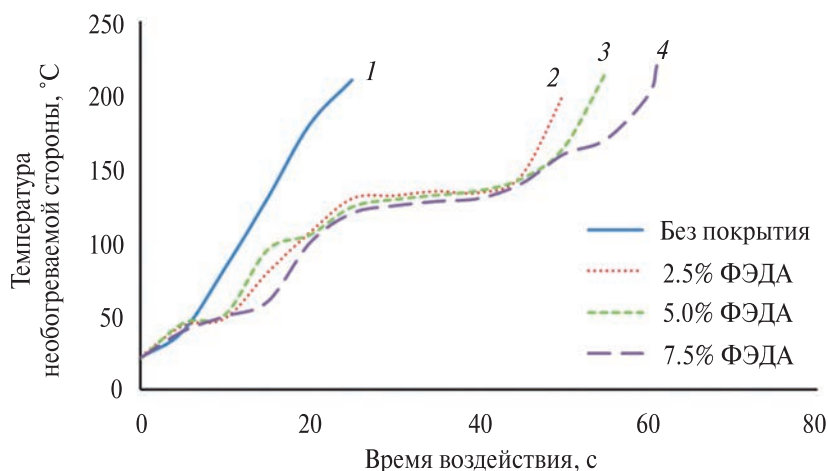


Рис. 1. Временная зависимость прогрева образца стеклопластика без покрытия (1) и с покрытием, модифицированным ФЭДА 2.5 (2), 5.0 (3) и 7.5% (4).

в результате дальнейшего повышения температуры покрытия до 100–110°C начинается вспучивание покрытия, что способствует формированию вспученного теплоизоляционного слоя на поверхности покрытия. Образовавшаяся вспученная масса характеризуется низким коэффициентом теплопроводности и высоким термическим сопротивлением, что определяет огнезащитную эффективность покрытия. На этом этапе нагревания образца продолжающиеся процессы вспучивания менее прогретых слоев покрытия сопровождаются начавшимся процессом разрушения поверхностных слоев защитного покрытия. Вплоть до 48–53 с наблюдается стабильное существование вспученного слоя защитного покрытия на поверхности конструкции. Таким образом, температура прогрева (стенки) покрытия в течение продолжительного времени удерживается в пределах 100–160°C, что позволяет увеличить время достижения материалом предельного состояния.

В заключительный период эволюции вспучивающегося покрытия пористая структура разрушается (на 55–65 с) и отмечается быстрый рост температуры прогрева образцов

стеклопластика до 260–280°C. При этом достигается предельное состояние образца (термическое разрушение), и испытание прекращается. В результате толщина вспученного слоя составляет 6.5–7.5 мм (рис. 2).

Важным показателем для огнетеплозащитных покрытий служит их способность образовывать кокс, на что существенное влияние оказывает количество фосфора в составе покрытия как наиболее эффективного катализатора коксообразования. При сочетании в модификаторе атомов фосфора, бора и азота можно судить об усилении коксообразующей способности покрытия за счет эффекта синергизма [25, 26].

Выявлено, что покрытие, содержащее ФЭДА, обладает стойкостью к горению и может быть отнесено к группе огнестойкости 1 (трудногорящие), а увеличение содержания ФЭДА приводит к росту коксового остатка (табл. 2).

Исследование огнестойкости покрытия показывает, что введение в композицию ФЭДА способствует образованию значительного слоя кокса, покрытие не горит, наличие в модификаторе

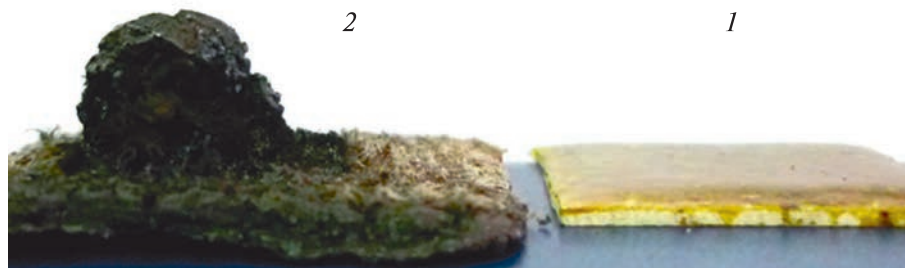


Рис. 2. Образцы стеклопластика с разработанным покрытием перед испытанием (1) и после (2).

Таблица 2. Влияние содержания ФЭДА на горючесть пленок покрытия на основе ПВХС

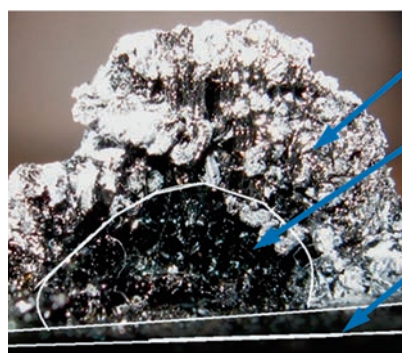
Содержание ФЭДА, %	Стойкость к горению	Коксовый остаток при 600°C через 30 мин, %
0	горит	7.1
2.5	самозатухает через 2 с	15.0
5.0	самозатухает через 1 с	16.9
7.5	не горит	20.4

синергического сочетания атомов фосфора, бора и азота усиливает огнетеплозащитный эффект.

Увеличение коксообразующей способности покрытия можно объяснить тем, что под действием высокой температуры модифицированные участки покрытия, подвергаясь частичной деструкции, образуют закоксованную массу.

Полученный кокс морфологически не однороден по толщине. На поперечном срезе кокса визуально можно выделить несколько слоев, отличающихся структурой: тонкий слой исходного покрытия, зона физико-химических превращений (вспененный слой) и слой пенококса (рис. 3). Пенококк представляет собой пену серого цвета с большим количеством мелких пор, равномерно распределенных по объему вспученной массы. Зона термического разрушения кокса выглядит, как вспененная масса черного цвета с крупными порами (до 3 мм), образующимися в процессе интенсивного газообразования. На основании литературных данных и проведенных экспериментальных исследований [27, 28] было установлено, что такой пенококк обладает высокими огнетеплозащитными свойствами.

Таким образом, наличие в составе ФЭДА атомов фосфора, бора и азота, выступающих ингибиторами процессов горения и окисления, придает огнестойкость композиции на основе перхлорвинилового смолы (ПХВС). Кроме того, значительное содержание фосфора и бора в модифицирующей добавке способствует достижению максимального огнезащитного эффекта без использования большой концентрации [29, 30].



Пенококк
Область физико-химических превращений
Слой исходного покрытия

Рис. 3. Морфология кокса (поперечное сечение) покрытия на основе ПВХС, модифицированного ФЭДА.

Покрытия, применяемые для огнезащиты, должны иметь высокую прочность связи с защищаемым материалом. Были проведены исследования влияния типа и содержания модифицирующей добавки на адгезионную прочность связи покрытия на основе ПВХС со стеклопластиком.

Так, при введении ФЭДА в количестве 0.5–7.5% адгезионная прочность связи покрытия с подложкой увеличивается в 2–4 раза. Наилучшие показатели достигаются при содержании модифицирующей добавки 5.0% (прочность при сдвиге повышается с 0.72 до 2.94 МПа).

Эффективность покрытий в значительной мере зависит также от способности покрытия сохранять целостность при эксплуатации. Влияние содержания ФЭДА на физико-механические свойства покрытия представлено в табл. 3.

Испытания покрытия на водопоглощение показали, что происходит незначительное вымывание ФЭДА из образцов вследствие диффузии избытка модифицирующей добавки на поверхность пленки, но это не влияет на стойкость покрытия к горению. При изучении коррозионной стойкости покрытия под воздействием агрессивных сред (25% раствора серной кислоты и 3% раствора хлорида натрия) уже через трое суток прослеживается отслаивание немодифицированного покрытия от стеклопластика. На покрытиях, содержащих ФЭДА, изменений через трое

Таблица 3. Физико-механические свойства покрытия на основе ПВХС

Содержание ФЭДА, %	Поверхностное натяжение, кгс/см ²	Когезионная прочность, МПа	Условная вязкость, с	Относительная плотность, кг/м ³
0	22.93	23.1	51.6	0.898
2.5	25.95	25.5	68.7	0.900
5.0	28.59	22.4	93.3	0.904
7.5	24.96	11.4	112.0	0.910

суток не замечено, отслаивание зафиксировано только через 20 суток.

В ходе работы также была изучена прочность покрытий при ударе и стойкость покрытия к воздействию переменных значений температуры.

Установлено, что модифицированное покрытие обладает повышенной ударной прочностью, многократное изменение температуры образцов стеклопластика не приводит к нарушению целостности покрытия. Прочность покрытия при ударе после такого воздействия ухудшается на 7–10% по количеству механических повреждений.

Таким образом, разработанное огнетеплозащитное покрытие на основе перхлорвиниловой смолы модифицированной фосфорборазотсодержащим олигомером позволяет повысить стойкость конструкций из стеклопластика. Покрытие обладает повышенной огнетеплостойкостью, высокой адгезионной прочностью, стойкостью к термоокислительной деструкции, водостойкостью, коррозионной стойкостью и эластичностью.

Влияние фосфорборазотсодержащего олигомера на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена для резин

В качестве защитных эластичных покрытий большее распространение получили составы на основе хлорсульфированного полиэтилена.

Исследуемые композиции представляли собой 15%-е растворы хлорсульфированного ПЭ в толуоле, содержащие в качестве модификатора ФЭДА.

Важным фактором эффективной работы защитных покрытий для резиновых изделий является использование адгезионных составов с адгезионно-активными функциональными группами, что позволяет повысить прочность

сцепления покрытий с резинами из неполярных и полярных каучуков.

Наибольший вклад в повышение прочности крепления композиций к вулканизатам на основе различных каучуков вносит модификатор ФЭДА с содержанием 0.5–2.0%, приводящий к повышению адгезионной прочности на 10–25%.

Исследования огнезащитных свойств покрытий, содержащих добавки ФЭДА, проводили по разработанной методике путем воздействия на покрытый образец вулканизата источника огня. В ходе испытаний фиксировали изменение температуры на обогреваемой поверхности образца с течением времени с помощью пирометра С-300.3. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Установлено, что разработанные модифицированные покрытия на основе хлорсульфированного ПЭ позволяют образцу достичь температуры 110°C за 79 с (при толщине защитной пленки 1 мм); образец без покрытия за это время полностью выгорает.

Оценка огнезащитных свойств покрытий на основе хлорсульфированного ПЭ, содержащих ФЭДА, показала, что при вынесении защитной пленки из открытого огня она мгновенно затухает.

Проведение пиролиза модифицированных пленок на основе хлорсульфированного ПЭ также демонстрирует, что модификатор ФЭДА вносит существенный вклад в повышение термостойкости (табл. 4).

Исследование динамической выносливости эластомерных образцов с нанесенным защитным покрытием свидетельствует о том, что модифицированные покрытия сохраняют свою целостность на образце резины и не отслаиваются от подложки до полного разрушения

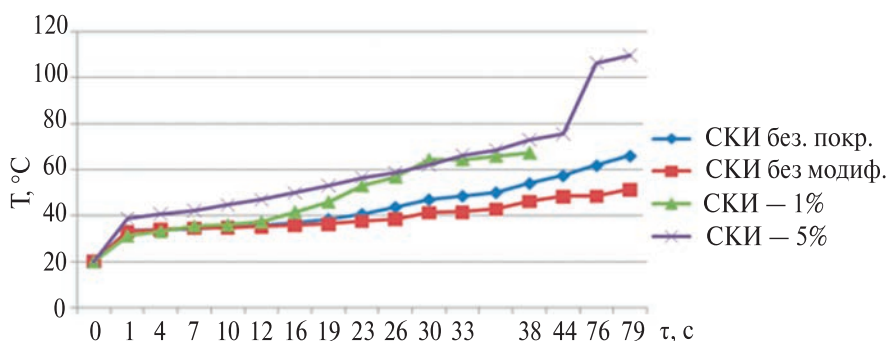


Рис. 4. Влияние содержания модификатора ФЭДА 0 (2), 1 (3) и 5% (4) на огне- и теплостойкость покрытий на основе хлорсульфированного ПЭ на вулканизате SKI-3 при толщине защитной пленки 1 мм; 1 — вулканизат без покрытия.

Таблица 4. Стойкость пленок на основе хлорсульфированного ПЭ к термоокислительной деструкции

Содержание ФЭДА, %	Коксовый остаток, %								
	300°C			400°C			500°C		
	10 мин	20 мин	30 мин	10 мин	20 мин	30 мин	10 мин	20 мин	30 мин
0	90.0	85.9	62.8	64.0	62.6	52.1	33.0	14.8	3.1
0.5	93.0	91.9	81.6	65.7	58.3	54.4	34.8	24.1	7.1
1.0	91.9	79.9	74.6	70.1	60.8	53.3	22.1	12.1	8.9
2.0	91.2	85.8	74.0	67.5	62.8	58.6	22.4	18.2	16.7

самого эластомерного образца при многократном растяжении.

Таким образом, фосфорборазотсодержащие добавки ФЭДА способствуют повышению огне-, тепло- и термостойкости покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена [31].

Влияние фосфорборазотсодержащего олигомера на технологические, вулканизационные и физико-механические свойства теплозащитных эластомерных композиций

Исследование влияния введения в состав эластомерной композиции модификатора ФЭДА было проведено для резиновых смесей на основе каучука СКЭПТ. Фосфорборазотсодержащий модификатор ФЭДА вводили в базовую смесь в различных количествах, однако оптимальной является дозировка 5 мас. ч.

Введение указанного модификатора в эластомерную композицию не приводит к существенному изменению вулканизационных характеристик, наблюдается только незначительное увеличение индукционного периода и показателя скорости вулканизации. Обнаруженные изменения в кинетике вулканизации не ухудшают физико-механические характеристики композиции.

Теплозащитные свойства резиновой смеси при введении в нее модификатора ФЭДА значительно улучшаются — время прогрева образца до 100°C увеличивается более чем в 3 раза (с 45 до 145 с). Роль модификатора здесь заключается в инициировании коксообразования, формировании более плотного и мелкопористого кокса (величина вспучивания не менее 2.5). Такая структура пиролизного и предпиролизного слоя приводит к лучшим теплозащитным свойствам.

Модифицированные образцы эластомеров характеризуются также меньшей толщиной зоны деструкции по сравнению с исходным материалом. Дополнительным положительным

фактором служит увеличение коксового остатка при пиролизе, что связано с повышенным коксообразованием фосфорборазотсодержащих материалов [32–34].

Таким образом, разработанный фосфорборазотсодержащий олигомер является высокоэффективным модификатором полифункционального действия для полимерных материалов различного назначения.

Влияние диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид на технологические, вулканизационные и физико-механические свойства термостойких эластомерных композиций

Как следует из данных табл. 5, введение ДДФ практически не влияет на скорость вулканизации, но влечет сокращение индукционного периода на 36–60% и уменьшение оптимального времени вулканизации на 17–36 %. Влияние ДДФ на упруго-прочностные характеристики носит экстремальный характер — при увеличении содержания модификатора более 3 мас. ч. прочность материала понижается, в связи с чем испытания с более высокой дозировкой ДДФ не проводились.

ДДФ выполняет термостабилизирующую функцию в составе эластомерной матрицы и позволяет снизить потерю прочностных свойств при старении с 35 до 21%. Также ДДФ положительно влияет на огнетеплозащитные свойства материала: время прогрева поверхности образца до 100°C увеличивается на 39–57%, а скорость линейного горения уменьшается на 17–21%. Наличие в составе модификатора атомов азота и фосфора позволяет создать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне и дополнительно способствует увеличению общего количества пор.

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГА. На рис. 5 видно, что при введении ДДФ происходит уменьшение потери массы образца и увеличение площади эндотермического пика, который характеризует количество энергии, затраченной

Таблица 5. Влияние содержания ДДФ на вулканизационные, физико-механические и огнетеплозащитные показатели композиции

Показатели	Контрольный образец	ДДФ-1	ДДФ-3	ДДФ-5
Содержание ДДФ, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука	—	1	3	5
Характеристики резиновых смесей при 165°С				
Индукционный период τ_S , мин	3.8	1.5	1.6	2.4
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.6	25.3	19.4	24.8
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	0.02	0.02	0.02	0.02
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.34	43.14	60.04	50.09
Когезионная прочность композиции s_K , кН/м	0.836	0.79	0.78	0.66
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°С, 40 мин)				
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	9.0	13.4	4.7
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{отн}$, %	643	490	680	340
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{ост}$, %	20	17	36	12
Плотность ρ , кг/м ³	1060	1085	1095	—
Изменение показателей после теплового старения (125°С, 72 ч)				
Δf_p , %	-35.1	-25.00	-20.66	—
$\Delta \epsilon$, %	-40.5	-31.64	-24.21	—
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов				
Время прогрева неогреваемой поверхности образца до 100 °С, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$, с	200	279	315	—
Потеря массы образца, при испытании Δm , %	28.78	20.57	20.14	—
Скорость линейного горения $V_{л.г}$, мм/с	24.12	19.91	18.95	—

на “встречные” физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие деструкцию полимерной матрицы [35–37].

В отсутствие скоростного теплового потока за счет наличия модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества (кривая ТГА

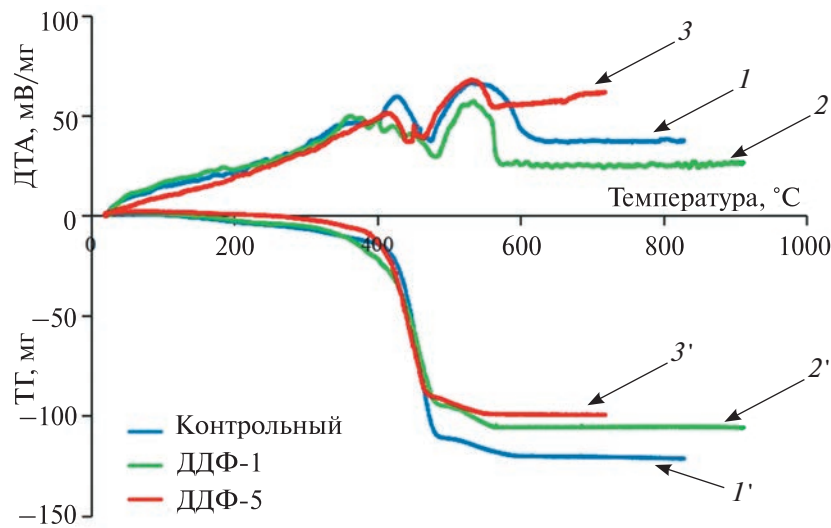


Рис. 5. Кривые ДТА (1–3) и ТГА (1'–3') для контрольного образца (1, 1'), образца ДДФ-1 (2, 2') и образца ДДФ-3 (3, 3') из табл. 5.

Таблица 6. Влияние содержания модификатора на прочность связи адгезионных систем с эластомерной подложкой

Содержание модификатора, %	Адгезионная система	Прочность при сдвиге, МПа			
		СКИ-3	СКН-18	СКЭПТ-40	Хлоропреновый каучук
0	88 СА	0.80	0.83	0.57	1.70
0.5	88 СА	0.68	1.10	0.60	2.35
1.0	88 СА	1.34	1.75	0.70	2.10
1.5	88 СА	0.90	1.08	0.50	1.72
0	ХСПЭ*	0.63	0.51	0.60	0.49
0.5	ХСПЭ*	0.66	0.67	0.62	0.45
1.0	ХСПЭ*	0.69	0.80	0.88	0.46
1.5	ХСПЭ*	0.65	0.79	0.58	0.51

*Хлорсульфированный полиэтилен – 15%-й раствор в толуоле.

для образца ДДФ-3 лежит выше кривой для контрольного образца).

Влияние диметилкарбамил(диаминометил) фосфорамид на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных растворных покрытий на основе полихлоропрена и хлорсульфированного полиэтилена

Для подтверждения полифункциональности действия ДДФ в других полимерах в качестве объектов изучения были выбраны адгезионные системы холодного отверждения на основе полихлоропрена (клей марки “88 СА”) и хлорсульфированного полиэтилена (15%-ные растворы в толуоле).

Основные задачи исследований включали оценку влияния ДДФ на адгезионную прочность связи исследуемых систем с эластомерной подложкой, когезионную прочность клеевой пленки и термостойкость клеевого соединения.

Данные по влиянию содержания модифицирующей добавки на изменение прочности связи вулканизированных резин при склеивании клеем марки “88 СА” и композицией на основе хлорсульфированного ПЭ представлены в табл. 6.

В целом, прочность адгезионного соединения возрастает в среднем на 30–70%. В ходе испытаний установилась экстремальная зависимость адгезионной прочности от содержания модификатора в клеевой композиции; максимум зависимости находится при содержании ДДФ 1.0% от массы композиции.

Так как разрушение клеевого соединения в ходе испытаний носило адгезионно-когезионный характер, необходимо было оценить вклад модификатора в когезионную прочность клеевых пленок. Известно, что когезионная прочность

пленки покрытия является одним из факторов, обеспечивающих способность к целостной защите материала [38]. Присутствие ДДФ в пленке на основе хлорсульфированного ПЭ приводит к росту когезионной прочности, что, по-видимому, связано с дополнительным сшиванием клеевой пленки. Аналогичное поведение наблюдалось и после введения модификатора в количестве 1% в клей “88 СА” – когезионная прочность пленки возрастала с 0.25 до 0.38 МПа.

Оценку термостойкости пленок выполняли с помощью определения величины коксового остатка при температуре 400° и 500°С. Время выдержки образцов составляло 30 мин. Данные представлены в табл. 7.

С увеличением содержания модифицирующей добавки прослеживается рост коксового остатка, что связано с проявлением ее антипиреющей функции [38, 39]. При температуре 500°С пиролиз протекает наиболее интенсивно – клеевая пленка увеличивается в объеме с образованием слоя, представляющего собой закоксовавшийся

Таблица 7. Выход коксового остатка после пиролиза в течение 30 мин в зависимости от содержания ДДФ в пленках на основе хлорсульфированного ПЭ и клея марки “88СА”

Содержание модификатора в пленке, %	Коксовый остаток*, %	
	400 °С	500 °С
0	50.7 / 65.5	5.26 / 24.7
0.5	58.8 / 70.5	25.0 / 25.6
1.0	57.3 / 69.5	46.1 / 27.0
1.5	55.9 / 69.3	48.0 / 27.1

*Числитель – пленка на основе хлорсульфированного ПЭ, знаменатель – пленка на основе клея марки “88СА”.

расплав негорючих веществ (минеральный остаток). Интенсивное коксообразование модифицирующей добавки под действием повышенной температуры можно объяснить присутствием в ее составе атомов фосфора и азота.

Представляло практический интерес оценить способность клеевого соединения выдерживать повышенные значения температуры. Как известно, температура эксплуатации клеев марки “88 СА” не превышает 50°–60°С. Ввиду того что модифицирующая добавка обладает функцией термостабилизации, необходимо было определить изменение термостойкости клеевого соединения.

Термостойкость полихлоропренового клея оценивалась по результатам испытаний клеевого крепления резин на основе СКЭПТ-40 в термокамере при температуре 60°–100°С и времени выдержки 2 ч. По истечении указанного времени были проведены испытания предварительно склеенных образцов на адгезионную прочность. Выбор подложки обусловлен высокой термостойкостью резин на основе СКЭПТ-40, что дает возможность использовать их в ответственных изделиях, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

На рис. 6 приведены данные по склеиванию вулканизатов СКЭПТ-40 модифицированным клеем “88 СА” с содержанием модификатора 1.5% в сравнении с немодифицированной композицией. С повышением температуры прочность клеевого соединения уменьшается. Однако композиция, содержащая ДДФ, демонстрирует стабильно большую прочность склеивания, чем исходная клеевая композиция, вплоть до 80 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит

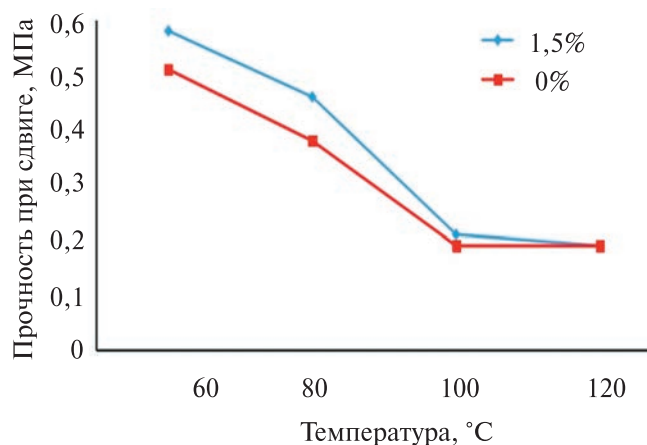


Рис. 6. Оценка термостойкости клеевого соединения на основе клея марки “88 СА” (подложка – резина на основе СКЭПТ-40). Содержание модификатора 0 (1) и 1.5% (2).

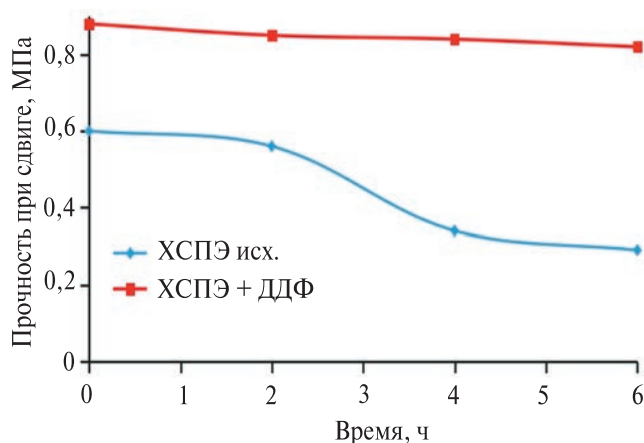


Рис. 7. Оценка термостойкости клеевого соединения на основе хлорсульфированного ПЭ, исходного (1) и модифицированного ДДФ (2); подложка – резина на основе СКЭПТ-40.

к существенному снижению адгезионной прочности клеевого соединения, а также к изменению цвета клеевой пленки, что характерно для протекания процесса деструкции.

Все изложенное выше позволяет свидетельствовать о способности модифицированной клеевой композиции сохранять удовлетворительные эксплуатационные свойства при более высоких значениях температуры.

При оценке термостойкости адгезионных соединений резин на основе СКЭПТ-40 с помощью композиции на основе хлорсульфированного ПЭ было изучено влияние длительности воздействия повышенной (60°С) температуры (рис. 7).

Модификация композиции с помощью ДДФ привела к улучшению термических свойств – позволила сохранить прочность адгезионного соединения в течение 6 ч. При этом у исходной композиции после 2 ч воздействия повышенной температуры прочность соединения начала резко снижаться, что связано с началом процессов деструкции адгезионной пленки.

Возможность модификации микродисперсных компонентов эластомерных огнетеплозащитных материалов разработанными соединениями

Известно, что использование полых алюмосиликатных микросфер в составе эластомерных огнетеплозащитных материалов позволяет повысить эффективность таких материалов за счет снижения теплопроводности и плотности изделия при сохранении оптимального уровня физико-механических свойств. Однако введение микросфер сопряжено с рядом сложностей, таких, например, как частичное разрушение микросфер

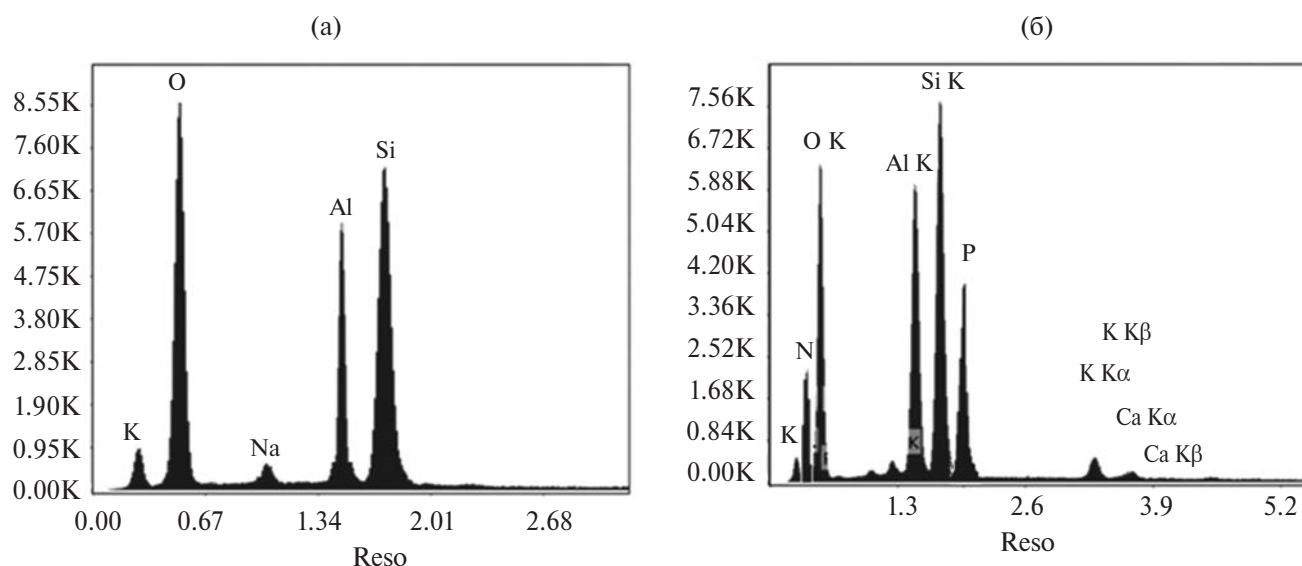


Рис. 8. Элементный состав поверхности микросфер до (а) и после обработки ФЭДА (б).

при изготовлении композиций, склонность образовывать теплопроводные мостики при увеличении содержания микросфер выше 5 мас. ч., что связано с усилением взаимодействия наполнитель-наполнитель и коррелирует с усилением эффекта Пейна.

Одним из направлений решения данной проблемы является модификация микросфер, позволяющая улучшить их распределение и создать защитную пленку на их поверхности. При создании огнестойкого материала важно, чтобы используемый модификатор не снижал огнестойкие характеристики. Поэтому микросферы обрабатывались раствором ФЭДА в ацетоне, а затем, высушены до постоянной массы. Массовое соотношение микросфера : ФЭДА составляло 1 : 3.

Поверхность микросферы неоднородна, на ней имеются сколы и другие поверхностные дефекты, что может способствовать адгезии ФЭДА. Обработка микросфер модификатором увеличивает их сродство к эластомеру за счет смачивания поверхности, и эластомерная матрица более плотно прилегает к ним. Модификация также улучшает взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей (что подтверждается снижением эффекта Пейна) и способствует лучшему их распределению.

Для установления характера взаимодействия поверхности микросфер и модификатора обработанные микросферы промывались растворителем, после чего исследовался элементный состав их поверхности.

О протекающих процессах химической модификации поверхности свидетельствует появление пиков азота и фосфора на элементограммах (рис. 8). Отсутствие пиков бора объясняется невозможностью их фиксации с помощью электронного микроскопа “Versa 3D”.

Поверхностно-химическое взаимодействие ФЭДА и микросфер подтверждается ИК-фурье-спектральным анализом. Так, исследуемая композиция микросфера-ФЭДА вводилась в пленки на основе этиленпропиленового каучука в количестве 5 мас. ч. В качестве образца сравнения использовался образец, не содержащий микросферу и ФЭДА. При температурном воздействии ($\sim 165^\circ\text{C}$) возможно возникновение координационной связи гидроксогруппа-алюминий, о чем свидетельствует некоторое смещение пиков в низкочастотную область.

Протекание поверхностно-химического взаимодействия ФЭДА и микросфер также подтверждается наличием пиков в области $900\text{--}1050$ и $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, характерных для связей P-O-R и P=O соответственно, что свидетельствует о сохранении молекул ФЭДА на поверхности микросфер после экстрагирования (рис. 8б). Наличие колебаний в области $1000\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о возникновении связи Si-O-R .

С целью подтверждения полученных результатов были изготовлены композиции на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащие 30 мас. ч. наполнителя (БС-120), серную вулканизующую группу и модифицированные микросферы.

Таблица 8. Влияние содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ) на эффект Пейна, реологические и физико-механические характеристики эластомерной композиции

Ингредиент, показатель	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука			
	Контрольный образец	1 МСФ	1 МСФ 3 ФЭДА	1 МСФ 3 ФЭДА
МСФ	–	1	1	1
ФЭДА	–	–	3	3
Вулканизационные характеристики резиновых смесей				
τ_S , мин	55.37	59.44	64.22	65.29
$\Delta G'$	55.37	59.44	55.47	53.94
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 60 мин)				
f_p , МПа	10.30	12.90	10.28	10.57
$\epsilon_{отн}$, %	643.0	650.0	550.0	540.0
ρ , кг/м ³	1060.0	1025.0	1027.0	1027.0
w , %	264.0	243.0	228.0	215.0
σ_k , Н/см	8.36	8.12	8.59	8.81
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125°C, 72 ч)				
Δf_p , %	–35.1	–32.7	–30.1	–30.3
$\Delta \epsilon_{отн}$, %	–40.5	–39.7	–38.4	–37.9
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов				
$\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$, с	200.0	270.0	300.0	320.0
Δm , %	28.78	17.87	18.48	18.05
$V_{л.г}$, мм/с	24.12	23.01	22.58	21.94
C_m , Дж/(кг К)	1635.0	1641.0	1745.0	1751.0
λ , Вт/(м К)	0.2292	0.1932	0.2171	0.2189
Стойкость вулканизатов к эрозионному уносу				
$f_{отр}$, Па	37.3	36.5	37.1	38.9
$\tau_{НВ}$, с	6.0	7.0	15.0	16.0
$\tau_{НО}$, с	30.0	34.0	37.0	36.0

Примечание. τ_S – Индукционный период, $\Delta G'$ – эффект Пейна, f_p – условная прочность при растяжении, $\epsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве, ρ – плотность, w – степень набухания в толуоле, Δf_p и $\Delta \epsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения, σ_k – когезионная прочность композиции (ISO 9026:2007), $\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$ – время прогрева неогреваемой поверхности образца до 100°C (с), Δm – потеря массы образца при проводимом испытании, $V_{л.г}$ – скорость линейного горения, $f_{отр}$ – прочность коксового слоя на отрыв, $\tau_{НВ}$ и $\tau_{НО}$ – время начала возгорания и отслаивания кокса, C_m и λ – расчетные значения теплопроводности и теплоемкости соответственно.

Как видно из данных табл. 8, введение модифицированных микросфер способствует увеличению когезионной прочности материала, снижению степени набухания и уменьшению потери массы образцом при высокотемпературном воздействии. Как показали исследования, у образцов, содержащих микросферы, модифицированные ФЭДА, увеличивается взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей, что подтверждается уменьшением эффекта Пейна.

Для оценки огне- и теплостойкости образцов в соответствии с разработанной методикой были определены следующие параметры: зависимость температуры на неогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазматрона, потеря массы образца и скорость линейного горения. При высокотемпературном прогревании на поверхности образца создавалась температура ~2000°C.

Исследование с использованием электронной микроскопии показало, что образующаяся при введении модифицированных микросфер коксовая структура более однородна, имеет меньший диаметр пор по сравнению с контрольным образцом (рис. 9). Средний диаметр пор в предпиролизной зоне уменьшается с 350–420 до 140–160 мкм.

Модификацию поверхности микросфер также осуществляли 5%-м водным раствором ДДФ. Далее композицию при постоянном перемешивании высушивали до постоянной массы.

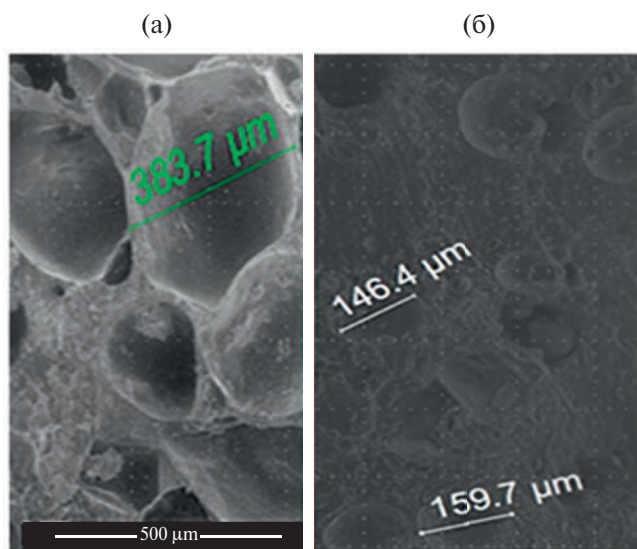


Рис. 9. Структура предпиролизного слоя образцов после испытания: (а) – контрольный образец; (б) – образец, содержащий 1 мас. ч. микросфер и 3 мас. ч. ФЭДА.

Введение в состав резиновой смеси 5 мас. ч. микросфер, модифицированных ДДФ, приводит к появлению многочисленных дефектов на поверхности вулканизатов и, как следствие, к снижению физико-механических показателей, в связи чем дальнейшие испытания с композицией

ДДФМ-5 не проводились (табл. 9). Аналогичные эффекты наблюдались при модификации алюмосиликатного микроволокна, вводимого в количестве 10 мас. ч.

Взаимодействие в системе аппрет–микроволокно протекает по следующей схеме:

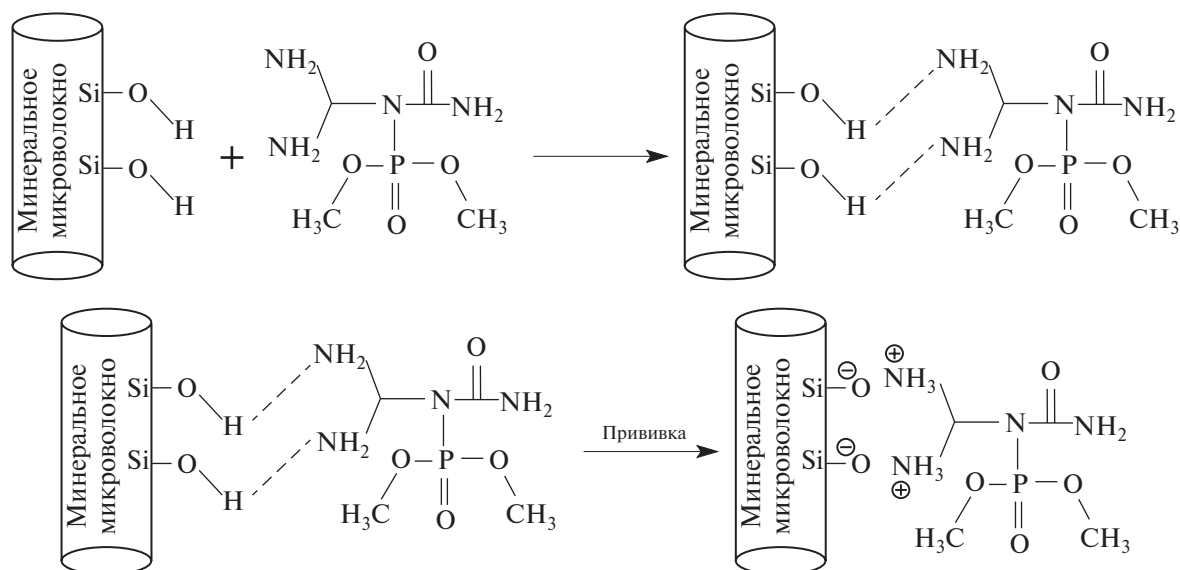


Таблица 9. Влияние содержания модифицированных микросфер на вулканизационные, физико-механические показатели и огнестеплозащитные свойства композиции

Показатели	Контрольный образец	МСФ-3	ДДФМ-1	ДДФМ-3	ДДФМ-5
МСФ	0	3	3	3	3
ДДФ	0	0	1	3	5
Характеристики резиновых смесей					
Индукционный период τ_s , мин	3.810	2.830	1.70	1.80	2.70
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.610	35.040	28.210	21.650	27.60
Показатель скорости вулканизации R_v , мин^{-1}	0.020	0.030	0.020	0.020	0.020
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.340	64.220	47.930	66.710	55.650
Когезионная прочность композиции σ_k , кН/м	0.836	0.784	0.874	0.863	0.731
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)					
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	12.1	9.95	9.89	5.20
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{\text{отн}}$, %	643.0	530.0	550.0	570.0	377.0
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{\text{ост}}$, %	20.0	20.0	19.0	37.0	14.0
Плотность ρ , кг/м^3	1060.0	1014.0	1034.0	1023.0	—

Таблица 9. Окончание

Показатели	Контрольный образец	МСФ-3	ДДФМ-1	ДДФМ-3	ДДФМ-5
Изменение показателей после теплового старения (125°C, 72 ч)					
Δf_p , %	–35.1	–33.5	–5.56	–14.07	–
$\Delta \epsilon$, %	–40.5	–40.2	–35.15	–38.01	–
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов					
Время прогревания необогреваемой поверхности образца до 100°C, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$, с	200.0	280.0	310.0	350.0	–
Потеря массы образца, при испытании Δm , %	28.78	17.15	22.86	22.38	–
Скорость линейного горения $V_{\text{л.г.}}$, мм/с	24.12	21.42	22.12	21.05	–
Расчетная теплоемкость C_m , Вт/(м К)	1635.0	1631.0	1638.0	1633.0	–
Расчетная теплопроводность λ , Дж/(кг К)	0.2292	0.1938	0.1936	0.1935	–

Аппрет реагирует с силанольными группами на поверхности волокна с образованием водородных связей, а при дальнейшем нагревании происходит выделение низкомолекулярных соединений (воды, NH_3 и других) с формированием ионных и ковалентных связей между волокном и аппретом.

Взаимодействие силанольных групп микросфер и микроволокон с функциональными группами синтезированного соединения подтверждается смещением полос поглощения силанольных групп (3750 см^{-1}) в область $3750\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$, а также появлением в спектре аппретированного микроволокна полос поглощения, характерных для первичного амина $-\text{NH}_2$ ($3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$), и их смещением в более длинноволновую область $3300\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы поглощения не исчезают после промывания аппретированных микроволокон растворителем, характеризуя тем самым наличие взаимодействия.

Увеличение прочности огнетеплозащитных материалов может быть связано с повышением степени диспергирования микроволокна в эластомерной матрице, что подтверждается снижением площади белого поля — участков неоднородного распределения ингредиентов при смешении на изображениях анализатора распределения наполнителя (Disper Tester), а также уменьшением эффекта Пейна (с 74.3 до 68.3 кПа).

Аппретирование волокон способствует повышению огнетеплозащитных свойств вулканизатов: время прогревания необогреваемой поверхности образца до 100°C увеличивается в среднем на 20–50% по сравнению с образцом

без волокон и на 10% по сравнению с образцом, содержащим неаппретированное микроволокно (табл. 10). При этом кварцевые и кремнеземные микроволокна, аппретированные ДДФ, характеризуются большей теплостойкостью и, следовательно, меньшей потерей массы вулканизатов, что может быть связано с наличием в их составе большого количества термостойкого диоксида кремния.

Технология изготовления огнетеплозащитных материалов предполагает многослойность готового изделия и обеспечение прочной связи между слоями за счет применения соответствующего усилителя адгезии. Наличие в составе синтезированного соединения аминных групп позволяет рассчитывать на адгезионную активность продукта.

Результаты сравнительного анализа показали, что введение модифицирующей добавки увеличивает адгезионную прочность. Наибольшая адгезионная прочность достигается при склеивании резин на основе этиленпропиленового каучука клеем “88 СА” с добавлением в рецептуру фосфоратосодержащего модификатора в количестве 3 мас. ч. Дальнейшее увеличение содержания ДДФ не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением взаимодействия адгезива и субстрата вследствие уменьшения подвижности макромолекул адгезива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены результаты исследований и разработок авторов и их коллег по ряду огнезащитных

Таблица 10. Влияние модификации поверхности микроволокон ДДФ на вулканизационные, физико-механические и огнетеплозащитные показатели композиции

Показатели	Кон- трольный образец	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax Chop B102	Кварцевое ТКВ	Кремне- земное СТВК-94	Углеродное СТН-150
Микроволокно ДДФ	— —	10 3	10 3	10 3	10 3	10 3
Характеристики резиновых смесей						
Индукционный период τ_s , мин	3.81	2.24/2.19	2.25/2.20	2.31/2.35	2.16/2.14	2.05/2.02
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.61	30.52/30.60	26.71/26.30	26.80/27.10	28.10/27.80	24.80/24.50
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	2.02	4.18/4.13	3.46/3.44	4.05/4.03	4.01/3.95	3.01/2.97
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.34	68.30/74.30	69.50/75.60	71.60/77.80	69.10/74.70	74.90/80.50
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)						
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	13.3/11.3	12.6/10.0	12.0/10.8	13.8/9.9	11.9/9.2
Теплозащитные свойства вулканизатов						
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$, с	200	395/370	395/350	400/300	390/320	375/350
Время начала отслаивания кокса $\tau_{\text{ОК}}$, с	22	46/35	45/35	44/32	44/32	47/38

Примечание. Через дробь приведены показатели для неаппретированных микроволокон.

материалов, в частности материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена, перхлорвиниловой смолы и эластомерных материалов. Рассмотрено применение фосфорборазотсодержащих антипиренов и перспективы разработки новых антипиренов полифункционального действия.

Введение фосфорсодержащих соединений в полимерные композиции не только снижает их горючесть, но зачастую улучшает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания (шифр проекта FZUS-2021-0013) и проекта №3.26 “Компьютерное материаловедение многокомпонентных наноструктурных эластомерных

материалов с заданными свойствами для экстремальных условий эксплуатации” мероприятия по обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации Центра компетенций Национальной технологической инициативы по направлению “Технологии моделирования и разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.
2. Репкин В.Ю., Тюрин С.А., Лыков А.Д., Михайлов В.И., Машляковский Л.Н., Кодолов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 532.
3. Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Новаков И.А. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8. С. 124.
4. Novakov I.A., Bahtina G.D., Kochnov A.B., Vetyutneva Yu.V., Anikina T.A., Shokova S.A. // Rus. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 10. P. 2115.
5. Bahtina G.D., Vetyutneva Yu.V., Kochnov A.B., Novakov I.A. // Int. Polym. Sci. Technol. 2008. V. 35. № 6. P. 45.

6. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Научные основы и технологии, 2008.
7. Пат. 2190697 Россия. 2002 // Волгоградский гос. технический ун-т. 2003. С23F11/173.
8. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н. // Сб. тр. XI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры – 2013". Ярославль, 2013. С. 64.
9. William J. Oberley. Pat. 4373010 USA. 1983.
10. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справоч. материалы. М.: МГУ, 2012.
11. Guo X., Liu X., Zhang Y., Liu J., Song W., Xu J., Ma H. // Polym. Mater. Sci. Eng. 2019. № 35(7). P 81.
12. Zaikov G.E., Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z. Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers. Boston: Utrecht, 2004.
13. Wang Zhengzhou, Kong Qingfeng, Jiang Pingkai // Polym. Mater. Sci. Technol. Eng. 2012. V. 28. № 4. P. 160.
14. ASTM D2084-79 "Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter".
15. ISO 9026:2007 "Raw Rubber or Unvulcanized Compounds – Determination of Green Strength".
16. ISO 37-2020 "Rubber, Vulcanized or Thermoplastic – Determination of Tensile Stress-Strain Properties"
17. ISO 188-2013 "Rubber, Vulcanized or Thermoplastic – Accelerated Ageing and Heat Resistance Tests".
18. ISO 4589-84 "Plastics – Determination of Burning Behaviour by Oxygen Index".
19. ASTM D3163-01 "Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading".
20. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Волгоград: ВолгГТУ, 2018. Ч. 1.
21. Kablov V.F., Keibal N.A., Mitchenko A.E., Emel'yanova Y.Y., Yumagulova Y.I., Varfolomeeva S.P. // Polymer Science D. 2016. V. 9. № 2. P. 172.
22. Kablov V.F., Lobanova M.S., Keibal N.A., Bondarenko S.N. // Polymer Science D. 2012. V. 5. № 1. P. 35.
23. Каблов В.Ф., Лобанова М.С., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н., Заиков Г.Е. // Вестн. Казанского технол. ун-та, 2013. № 13. С. 119.
24. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8. С. 207.
25. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н. // Сб. тр. междунар. конф. "Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии". Дзержинск, 2013. С. 201.
26. Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Поляков В.А., Рудаков О.Б. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 8. С. 12.
27. Ненахов С.А., Пименова В.П. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19. № 3. С. 14.
28. Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И. // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 9. № 7. С. 12.
29. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н. // Матер. 7 Междунар. конф. "Полимерные материалы пониженной горючести". Таганрог, 2013. С. 249.
30. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969.
31. Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Савченко А.В. Пат. 2540645 Россия. 2015.
32. Gu L., Shi Y., Zhang L. // J. Polym. Res. 2022. № 29. P. 189.
33. Kim H.-J., Kim C.K., Kwon Y. // High Perform. Polym. 2014. № 27. P. 749.
34. Wendels S., Chavez T., Bonnet M., Salmeia K.A., Gaan S. // Materials. 2017. № 10. P. 784.
35. Amado J.C.Q., Ross P.G., Sanches N.B., Pinto J.R. Aguiar J.C.N. // Open Chem. 2020. V. 18. № 1. P. 1452.
36. Blyznyuk O., Vasilchenko A., Ruban A., Bezuhla Y. // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 1006. P. 55.
37. Abdikarimov M.N., Turgumbayeva R.Kh., Sagintaeva S.S., Mussabekov R., Abildinova S.K. // KEM. 2019. V. 816. № 356 P. 61.
38. Madhavi G., Naik Kishan, Raghavendra C.R. // Materials Today: Proc. 2022. V. 52. P. 403.
39. Luo Y., Geng Z., Zhang W., He J., Yang R. // Polymers. 2023. V. 15. № 18. P. 3711.

УДК 541.64

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЛАКТИДА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2024 г. А. И. Александров^а, В. В. Ткачев^а, В. Г. Шевченко^{а,*}, А. Н. Озерин^а,
С. З. Роговина^б, А. А. Берлин^б

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

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

*e-mail: shev@ispm.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 16.07.2024 г.

Принята в печать 30.07.2024 г.

Двумя независимыми методами в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций и жидкофазным методом в хлороформе получены композиции полилактид–восстановленный оксид графена разного состава. Обнаружен эффект изменения частоты механически активированного тока, заключающийся в том, что импульсы электрического тока, возникающие при быстром разрушении типа реологического взрыва, отличаются по частотным характеристикам для полилактида и его композиций с восстановленным оксидом графена. Продemonстрировано различие релаксационных характеристик их частотных спектров, соответствующих наблюдаемым процессам переноса заряда.

DOI: 10.31857/S2308114724010069, EDN: MFVLRX

ВВЕДЕНИЕ

Биоразлагаемый алифатический эфир полилактид (ПЛА) является продуктом полимеризации молочной кислоты, образующейся при брожении сельскохозяйственных отходов, и представляет собой сополимер поли(L-молочной кислоты) и поли(D,L-молочной кислоты). Соотношение этих изомеров определяет свойства ПЛА, т.е. полимер может быть либо аморфно-кристаллическим, либо аморфным. В основном исследования, направленные на улучшение свойств ПЛА, проводятся на аморфно-кристаллических полимерах [1].

По своим механическим характеристикам ПЛА близок к синтетическим термопластичным полимерам, что обуславливает различные области его практического внедрения. ПЛА активно используют при производстве упаковочных материалов для пищевых продуктов, изготовления одноразовой посуды, емкостей для контейнеров, blisterных упаковок для лекарств и т.д. Также ПЛА широко применяют в биомедицине, хирургии и фармацевтике, в частности при разработке

препаратов различного медицинского назначения, включая имплантаты, тканево-инженерные каркасы, мембраны, в том числе для адресной доставки лекарственных веществ [2].

Основными недостатками ПЛА при его использовании в биомедицине являются гидрофобность, которая может инициировать воспалительные процессы в организме, малое количество функциональных групп, что ограничивает клеточную адгезию, служащую важным фактором при построении полимерных каркасов, и его подверженность гидролитическому разложению.

Создание композиций ПЛА с участием в качестве нанонаполнителей различных графеновых производных, а именно восстановленного оксида графена (ВОГ), представляет собой перспективное направление работ, направленных на получение материалов с новыми свойствами.

Линейная зонная структура наполнителя, устойчивая относительно кулоновского взаимодействия, и нулевая запрещенная зона приводят к уникальным оптическим, электрон-фононным

и термоэлектрическим свойствам получаемых композиций [3–5]. При этом деформации растяжения и сжатия могут существенно изменять электронную систему углеродной сетки ВОГ и способствовать возникновению запрещенной зоны, а локальные изменения углов и длины связей сопровождаться возмущениями электронной подсистемы графена [3].

Цель настоящей работы — исследование влияния производных графена на частотные характеристики электронного транспорта при импульсной механической активации композитов ПЛА–ВОГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полилактид марки “4043D” (“Nature Works”, США) с $M_w = 1.3 \times 10^5$, $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$ и прозрачностью 2.1%; в качестве наполнителя — восстановленный оксид графена, синтезированный по методике [6].

Согласно результатам выполненного рентгенографического анализа, измеренное значение межплоскостного расстояния d_{002} , отвечающего расстоянию между пачками графитовых слоев, для исследованного образца ВОГ составило 0.358 нм, что близко к значению $d_{002}(A) = 0.351$ нм для эталонного образца А аморфного углерода [7] и существенно превышает величину $d_{002}(C) = 0.338$ нм для эталонного образца кристаллического графита С [7]. Рассчитанные значения размера кристаллитов $L_c(002)$ в направлении перпендикулярно плоскости слоев (толщина пачки) равнялись 1.9 нм, что эквивалентно 6–7 параллельно уложенным графитовым слоям, размера кристаллитов $L_a(10)$ в направлении вдоль плоскости слоев (средний диаметр пачки) для образца ВОГ — 3.5 нм.

Композиции ПЛА–ВОГ с содержанием ВОГ 0.25 мас. % получали в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций в смесителе закрытого типа “Brabender®” (Германия) при 170°C , с содержанием ВОГ 15 мас. % — синтезировали жидкофазным способом. Для этого к раствору ПЛА в хлороформе добавляли расчетное количество ВОГ и перемешивали под действием ультразвука в течение 30 мин при температуре 20°C . Затем растворитель удаляли на роторном испарителе, а смесь сушили до постоянной массы. Для последующих исследований композиций, полученных твердофазным и жидкофазным способами, на лабораторном прессе “Carver CH 4386.4010” при температуре 190°C и давлении 10 МПа отпрессовали пленки толщиной 0.3 мм.

Дифрактограммы изучаемых объектов в больших углах рассеяния регистрировали на

дифрактометре “Bruker D8 Advance”, оборудованном 1D-детектором “LynxEye” ($\lambda = 0.1541$ нм, фокусирующий германиевый монохроматор, схема съемки “на просвет”).

Обработку дифрактограмм, анализ профилей рефлексов и их разделение на рефлексы, относящиеся к аморфной фазе (рассеяние в виде широкого гало) и к кристаллической фазе (узкие рефлексы) проводили с помощью программ “DIFFRAC.EVA” и “TOPAS 4.2” (“Bruker AXS”). Степень кристалличности полимерной матрицы W исследуемых материалов рассчитывали из дифрактограмм ПЛА и композитов ПЛА–ВОГ по соотношению

$$W = I_{кр} / (I_{кр} + I_{ам}),$$

где $I_{кр}$ и $I_{ам}$ — сумма интегральных интенсивностей кристаллических рефлексов и аморфных гало ПЛА на соответствующих дифрактограммах.

Для изучения возникающих электронных импульсов при механическом воздействии применяли специальную ячейку высокого давления, помещенную в машину сжатия ИС-500. Для механической активации выбрали режим реологического взрыва разгрузки (режим RVR), при котором на образец вначале действует одноосная нагрузка (скорость сдвигания 1.0 ГПа/с), а потом следует резкий сброс давления (за 10^{-7} с = 0.1 мкс) при заданном давлении P_{RVR} (в данном случае $P_{RVR} = 3$ ГПа). На рис. 1 приведена схема установки, на которой проводили эксперименты:

Установка представляет собой ячейку, отделенную от прессового оборудования и состоящую из наковален Бриджмена (2), стальной обоймы (3) и пуансонов (4), изолированных от обоймы, между которыми располагается

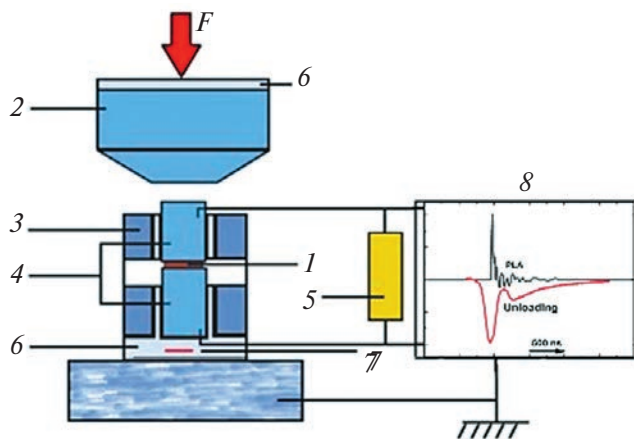


Рис. 1. Экспериментальная установка.

исследуемый образец (1), изоляции (6), в которую вмонтирован планарный пьезодатчик (7) для измерения давления на образец. Пуансоны через сопротивление нагрузки $R = 50$ Ом (5) соединены с двухканальным цифровым осциллографом “Tektronix MSO 200” (8), также к осциллографу подключен пьезодатчик. Ячейка позволяет регистрировать импульс тока $J(t) = RU(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, возникающего в образце. Соответственно на осциллографе регистрируются импульсы напряжения $U(t)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На схеме установки на “экране” осциллографа приведены импульс разгрузки и импульс от реологического взрыва исходного ПЛА (интенсивности нормированы к максимальным значениям для каждого импульса). Частотные спектры импульсов от композитов и ПЛА, т.е. для сигналов, возникающих при реологическом взрыве ПЛА и композитов ПЛА-ВОГ с содержанием последнего 0.25 и 15 мас. %, показаны на рис. 2. Проведено преобразование Фурье и получены частотные спектры, огибающие отдельные полосы [8].

Приведенная схема измерений аналогична методу диэлектрической спектроскопии в режиме “time domain” [9], когда на образец подается ступенчатое напряжение, а далее сигнал подвергается преобразованию Фурье, и результирующая частотная зависимость представляет собой

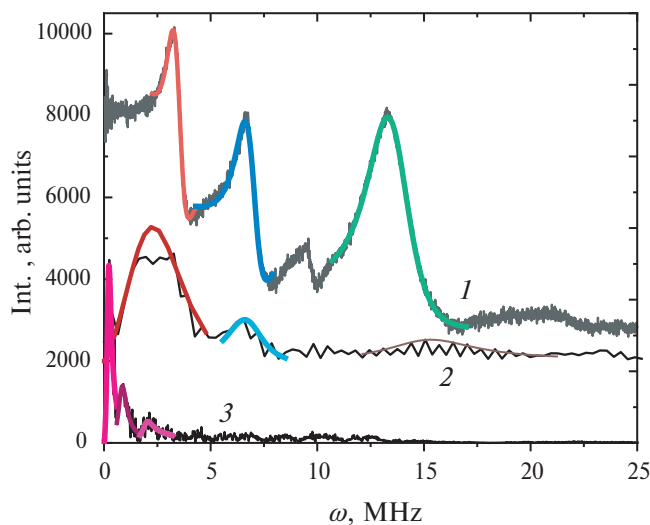


Рис. 2. Частотные спектры электромагнитного импульса при механическом воздействии на ПЛА (1) и композиты ПЛА-ВОГ с содержанием последнего 0.25 (2) и 15 мас. % (3). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

спектр диэлектрических потерь $\epsilon''(\omega)$. В данном случае в роли ступенчатого напряжения (внешнее возмущение) выступает внешний механический импульс. Полагая, что частотные спектры (рис. 2) пропорциональны $\epsilon''(\omega)$, их можно анализировать, используя обобщенную диэлектрическую функцию Гаврилика–Негами [10]. Поскольку формализм описания спектров в рамках метода Гаврилика–Негами по формуле (1) справедлив для одиночной линии спектра независимо от того, принадлежит эта линия процессу излучения или поглощения, то отдельные полосы радиочастотного излучения были аппроксимированы по этой формуле. Результаты отражены на рис. 3а–в. Полученные коэффициенты $\log f_0$, $\Delta\epsilon$, a , b приведены в табл. 1 (f_0 – частота в максимуме полосы излучения; $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, где ϵ_s и ϵ_∞ – статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость соответственно; a и b – параметры симметричного и асимметричного уширения формы спектра).

Определены также характерные значения времени релаксации в максимумах полос излучения $\tau_0 = 1 / (2\pi f_0)$:

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon}{\left[1 + \left(\frac{if}{f_0}\right)^a\right]^b} \quad (1)$$

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau / \tau_0)^{ab} \sin(b\theta)}{\left[\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2a} + 2\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^a \cos(a\pi) + 1\right]^{b/2}}, \quad (2)$$

$$\text{где } \theta = \arctan \left| \frac{\sin(b\pi)}{(\tau / \tau_0)^a + \cos(a\pi)} \right|.$$

На рис. 3г видно, что с увеличением концентрации наполнителя наиболее вероятное время релаксации каждой из полос спектра тоже увеличивается (при содержании ВОГ 15 мас. % более чем на порядок).

Дифрактограммы ПЛА и композиций ПЛА-ВОГ с содержанием последнего 0.25 и 15 мас. % до и после импульса упругих волн представлены на рис. 4. Видно, что исходная аморфная структура ПЛА и композиции ПЛА-ВОГ с содержанием 0.25 мас. % после импульса упругих волн остается практически неизменной, поскольку на всех дифрактограммах этих образцов (рис. 4а, 4б, 4г, 4д) присутствуют только широкие аморфные гало с неизменным угловым положением и относительной интенсивностью.

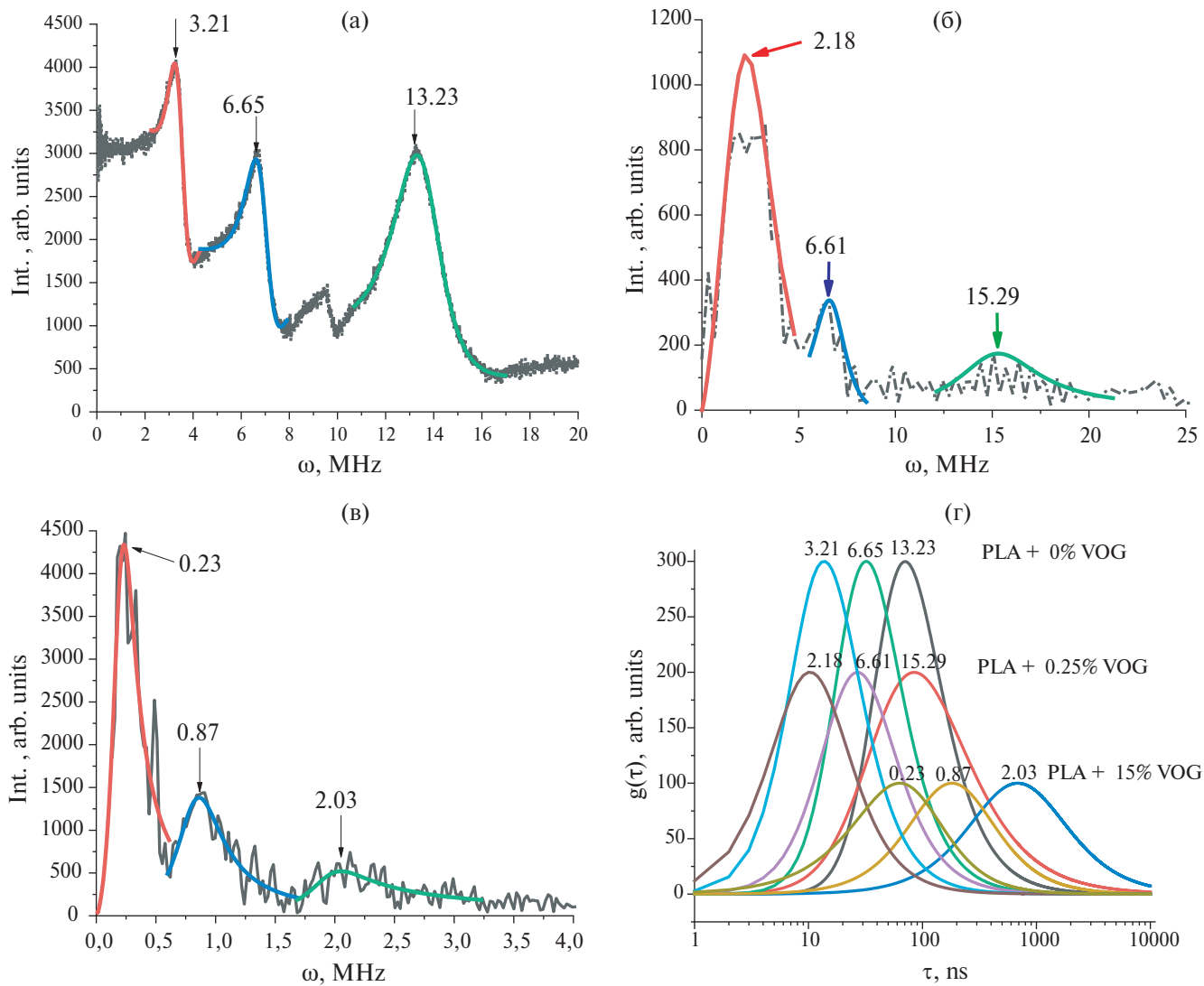


Рис. 3. Частотные спектры электромагнитного импульса ПЛА (а), композитов ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 0.25 (б) и 15 мас. % (в), а также функции распределения времен релаксации для полос радиочастотного излучения композита ПЛА–ВОГ (г) с содержанием последнего 0 (1), 0.25 (2) и 15 мас. % (3).

Таблица 1. Значения коэффициентов $\log f_0$, $\Delta\epsilon$, a , b для функции Гаврилика–Негами

Полосы излучения, МГц	$\log f_0$	$\Delta\epsilon$	a	b	τ_0 , нс
3.21 (1_0)	6.56	141.96	1.77	2.34	43.5
2.18 (1_0.25)	6.53	1058.32	1.22	2.10	46.1
0.23 (1_15)	5.36	3743.67	1.48	1.0	685.1
6.65 (2_0)	6.84	79.39	1.86	1.92	22.7
6.55 (2_0.25)	6.83	76.67	1.79	1.29	23.3
0.87 (2_15)	5.93	688.83	1.70	0.96	185.9
13.23 (3_0)	7.13	265.52	1.86	1.36	11.6
15.29 (3_0.25)	7.18	53.85	1.81	0.98	10.4
2.03 (3_15)	6.29	248.55	1.84	0.63	81.1

Примечание. Приведенные значения позволяют построить кривые распределения времен релаксации $g(\tau)$ от τ для полос, номера которых даны в скобках (%) и соответствуют полосам на рис. 4 (характерные значения времени релаксации в максимумах полос излучения $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$).

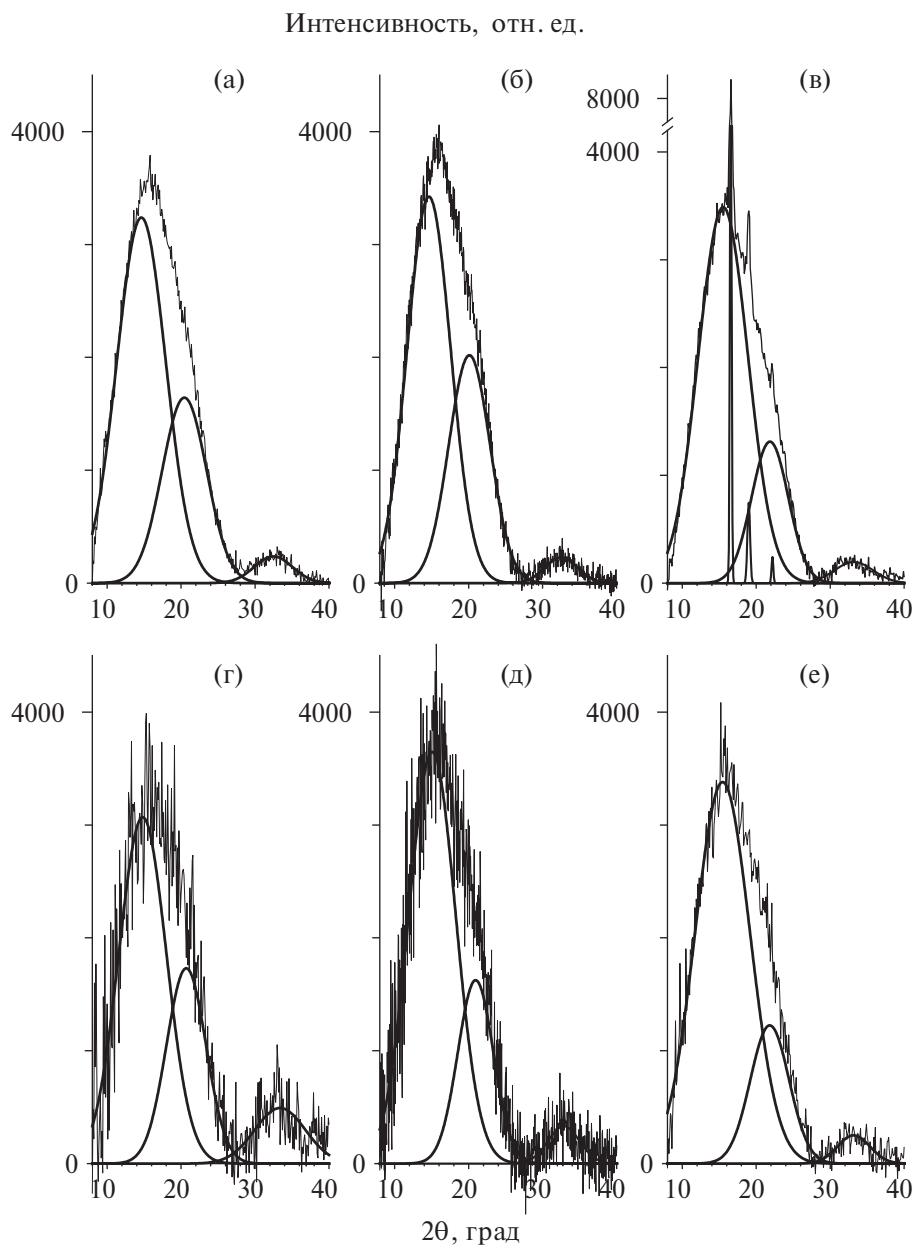


Рис. 4. Дифрактограммы ПЛА (а, г) и композиций ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 0.25 (б, д) и 15 мас. % (в, е) до (а–в) и после импульса упругих волн (г–е).

Вместе с тем аморфно-кристаллическая структура ПЛА–ВОГ с содержанием 15 мас. % (степень кристалличности $W = 5\%$) после импульса упругих волн полностью аморфизуется. На дифрактограмме исходного образца (рис. 4в) присутствуют три узких рефлекса (значения угла дифракции $2\theta = 16.7^\circ$, 19.1° и 22.3°), которые согласно результатам работы [11] соответствуют рефлексам α -формы кристаллической фазы ПЛА с индексами Миллера 200/110, 203 и 015 соответственно). После импульса упругих волн

кристаллические рефлексы полностью исчезают, и на дифрактограмме в этом случае остаются только два широких аморфных гало (рис. 4е).

Отличия в поведении композиций при внешнем механическом воздействии можно объяснить различием их проводимости: в то время как композит, содержащий 0.25 мас. % ВОГ, является диэлектриком, при концентрации же 15 мас. % ВОГ — это полупроводник (рис. 5). При малых значениях концентрации наполнителя формирующиеся заряды локализованы в ловушках

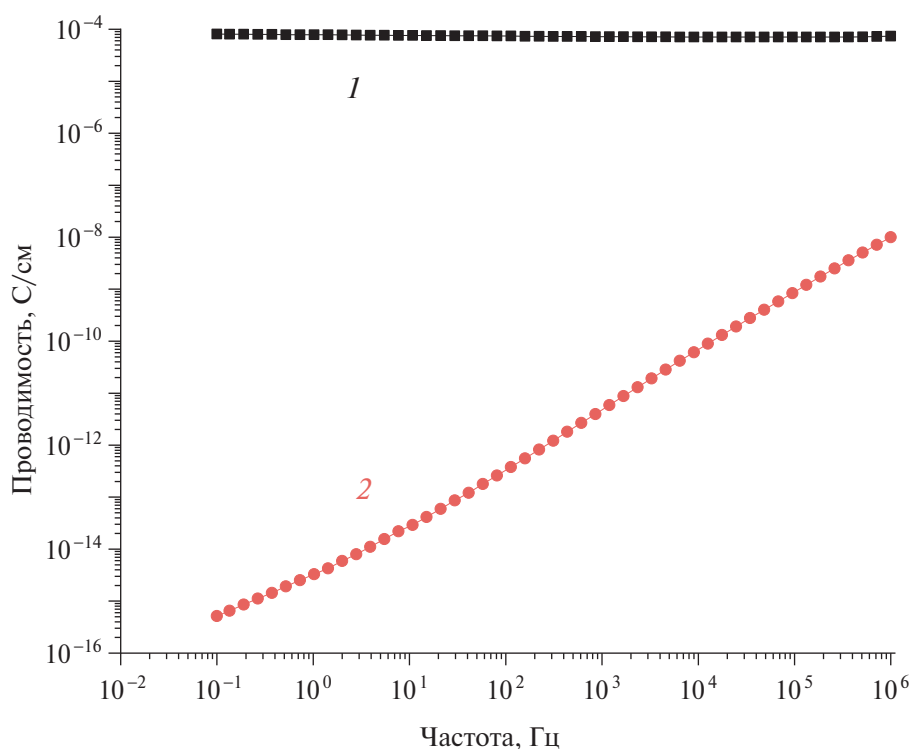


Рис. 5. Зависимость проводимости исследованных композитов ПЛА-ВОГ с содержанием последнего 15 (1) и 0.25 мас. % (2) от частоты.

с малым временем релаксации. При увеличении концентрации образуются фрагменты проводящего кластера достаточно большого размера и соответственно с увеличенным временем релаксации носителей заряда.

При воздействии импульсов упругих волн (реологический взрыв, поданный извне импульс упругой волны или реологический взрыв разгрузки) в аморфном полимере возникают нанобъемы (нанополости), а в кристаллическом полимере разрушается кристаллическая структура, и в аморфной фазе возникают нанобъемы (нанополости) [12]. Вероятно, что и аморфный ПЛА (или аморфная фаза закристаллизованного ПЛА) дает только низкочастотные полосы, связанные с ансамблем нанопор, наличие которых было установлено ранее для полипропилена и полистирола [12]. Таким образом, при малых значениях концентрации ВОГ “забывается” в малые поры, которые дают относительно слабый сдвиг по частоте в сравнении с матричным полимером. С увеличением концентрации ВОГ поры, в которые он попадает, увеличиваются, а частота их колебаний соответственно уменьшается. При больших содержаниях ВОГ образуются нанопроволоки, частота их колебаний самая низкая. В пользу этой модели свидетельствует изменение

времени релаксации “первых” максимальных полос излучения в радиочастотном диапазоне, а именно, время релаксации возрастает с увеличением концентрации ВОГ, который, заполняя нанопоры, гасит частоту колебания их стенок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для композита полилактид–восстановленный оксид графена установлен эффект изменения частоты механически активированного тока: импульсы электрического тока, возникающие при быстром разрушении типа “реологический взрыв”, отличаются по частотным характеристикам для матричного полимера и композита. Также выявлено различие релаксационных характеристик частотных спектров, соответствующих наблюдаемым процессам переноса заряда.

Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что графитоподобная структура ВОГ хорошо упорядочена. В то же время качество графитоподобной структуры далеко от идеального, на что указывает увеличенное значение межплоскостного расстояния d_{002} , отвечающего расстоянию между пачками графитовых слоев.

При воздействии импульсов упругих волн в аморфном полимере возникают нанобъемы (нанополости), а в кристаллическом полимере разрушается кристаллическая структура, и в аморфной фазе возникают нанобъемы (нанополости).

Различное поведение композиций при внешнем механическом воздействии может объясняться их проводимостью. При малых значениях концентрации наполнителя формирующиеся заряды локализованы в ловушках с малым временем релаксации. При увеличении концентрации образуются фрагменты проводящего кластера достаточно большого размера, соответственно с увеличенным временем релаксации носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код темы FFSM-2024-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Y., Geever L., Killion J., Lions J.* // Polym. Plast. Technol. Eng. 2016. V. 55. P. 1057.
2. *Shetty S., Shetty N.* // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. P. 1120202.
3. *Novoselov K.S., Geim A.K.* // Science. 2004. V. 306. P. 666.
4. *Castro Neto A.N., Guinea F., Peres M.M., Novoselov K.S., Geim A.K.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 109.
5. *Ivanovskii A.I.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. P. 1.
6. *Rogovina S.Z., Gasymov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Ermolaev I.M., Shevchenko V.G., Shapagin V.A., Arbutov A.A.* // Mechan. Comp. Mater. 2023. V. 58. № 6. P. 845.
7. *Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M.* // Carbon. 2004. V. 42. № 4. P. 701.
8. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Ozerin A.N.* // Dokl. Phys. Chem. 2022. V. 502. Part 2. P. 19.
9. Broadband Dielectric Spectroscopy / Eds by F. Kremer, A. Schönhals. Berlin: Springer Int. Publ., 2003. P. 48.
10. *Havriliak S., Negami S.A.* // Polymer. 1967. V. 8. P. 161.
11. *Brizzolara D., Cantow H.J., Diederichs K., Keller E., Domb A.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 191.
12. *Aleksandrov A.I., Aleksandrov I.A., Shevchenko V.G., Ozerin A.N.* // Chinese J. Polym. Sci. 2020. V. 39. P. 601.

УДК 541.(64+128):542.952

СОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ КАК ВОССТАНОВИТЕЛИ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

© 2024 г. И. Д. Гришин^{а,*}, О. С. Гуляева^а, Ю. А. Кузнецова^а,
Е. И. Зуева^а, Д. Ф. Гришин^а

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

*e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Для проведения радикальной полимеризации акрилонитрила предложены новые каталитические системы на основе комплексов бромиды меди (II) с полиидентатными азотсодержащими лигандами: *трис*-[(2-пиридил)метил]амином, *трис*-[(2-диметиламино)этил]амином и солей органических кислот (сегнетова соль, оксалат натрия, лактат натрия и пируват натрия), выступающих в качестве агентов, регенерирующих катализатор. Показано, что полимеризация акрилонитрила в присутствии указанных систем и галогенсодержащих инициаторов протекает по механизму с переносом атома, приводя к получению полимеров с заданными значениями молекулярной массы. Исследовано влияние природы восстанавливающего агента и инициатора на процесс полимеризации и степень контроля молекулярно-массовых характеристик полученных образцов. Установлено, что наиболее эффективными восстанавливающими агентами, позволяющими добиться высокой скорости полимеризации при сохранении контроля над процессом, являются сегнетова соль и оксалат натрия.

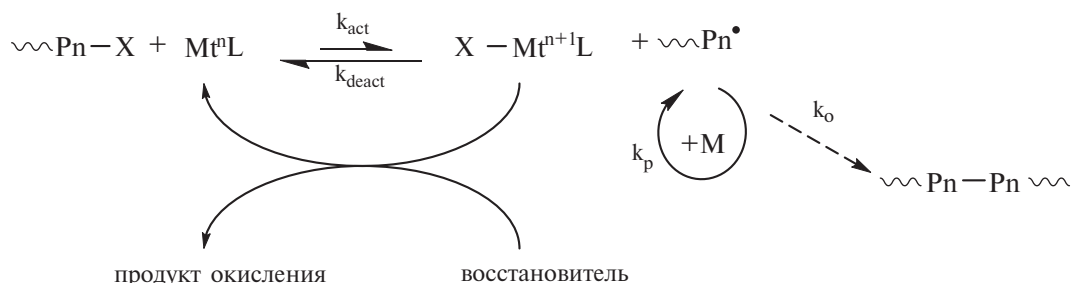
DOI: 10.31857/S2308114724010079, EDN: MFTLPW

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к полимерам на основе акрилонитрила обусловлен возможностью их применения для получения широкого спектра материалов, характеризующихся ценными, а иногда и уникальными свойствами. К ним прежде всего относятся текстильные [1] и углеродные [2–4] волокна, разнообразные пластики на основе сополимеров со стиролом [5] и бутадиеном [6], а также различные мембраны [7, 8] и адсорбенты [9]. Необходимо отметить, что физико-механические свойства рассмотренных полимерных материалов в значительной степени зависят от их молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Использование узкодисперсных образцов облегчает процесс формования волокнистых материалов и приводит к улучшению их прочностных характеристик. Эффективным инструментом для

получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением является контролируемая радикальная полимеризация [10–14]. Среди трех основных подходов к ее проведению, известных к настоящему времени, наиболее эффективны в области полимеризации акрилонитрила обратимая передача цепи [4, 10] и контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) [14–17]. Достоинством последнего метода является получение образцов, не содержащих фрагменты регулятора в структуре полимерной цепи, а также использование доступных катализаторов в предельно малых концентрациях.

Современные подходы к получению различных гомо- и сополимеров в условиях полимеризации с переносом атома основаны на использовании методологии ARGET ATRP (Activators Regenerated by Electron Transfer) [18–20]:



В данном методе контроль над молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров реализуется за счет обратимого взаимодействия растущей полимерной цепи с комплексом переходного металла в высшей степени окисления, приводящему к переходу цепи в спящее состояние. Обратная реакция приводит к окислению металла и регенерации активного центра, способного присоединять новые звенья мономера. Реализующийся благодаря указанным стадиям пофрагментарный рост цепи обуславливает повышение молекулярной массы полимера с ростом конверсии и формирование узкодисперсных полимеров. Протекание побочных реакций бимолекулярного обрыва растущих радикалов согласно приведенной выше схеме способствует накоплению в системе комплекса металла в высшей степени окисления, не способного реинициировать процесс полимеризации. Это отражается в снижении числа активных центров и, как следствие, скорости процесса, и приводит к его постепенному затуханию. Введение в систему восстанавливающего агента, переводящего комплекс металла в низшую степень окисления, позволяет решить указанную проблему и дает возможность проводить эффективную полимеризацию при использовании минимальных концентраций катализатора [20]. Снижение общей концентрации катализатора и, как следствие, комплекса, содержащего металл в высшей степени окисления, являющегося деактиватором процесса, ожидаемо приводит к возрастанию дисперсности образцов до уровня 1,5 и выше, однако для большинства практических применений этого вполне достаточно.

От выбора восстанавливающего агента в значительной степени зависят скорость протекания процесса и молекулярно-массовые параметры образующихся полимеров. Наиболее часто используемыми восстанавливающими агентами для радикальной полимеризации с переносом атома являются глюкоза [19], аскорбиновая кислота и 2-этилгексаноат олова [20]. Наряду с этим, в качестве восстановителей могут выступать азотсодержащие соединения, например различные амины [21], а также другие органические соединения [19]. Среди перечисленных

восстановителей в полимеризации акрилонитрила чаще всего используют 2-этилгексаноат олова и глюкозу, показавшую наибольшую эффективность, в том числе и для получения высокомолекулярных полимеров, потенциально востребованных в производстве волокон [22]. При этом системы, содержащие 2-этилгексаноат олова, могут быть использованы для получения сополимеров акрилонитрила со стиролом [23, 24]. Недавно было показано, что в качестве восстановителя в полимеризации акрилонитрила может применяться диоксид тиомочевина [25], однако предложенные системы использовались лишь для получения полимеров с низкой молекулярной массой, что не позволяет оценить их применимость для получения прекурсоров различных волокон. То же относится к каталитическим системам на основе комплексов иттербия, способным катализировать полимеризацию по механизму ARGET ATRP, приводя к небольшому улучшению контроля над стереорегулярностью образцов [26].

В работе [15] нами было показано, что сегнетова соль (тетрагидрат тартрата натрия и калия) способна выступать в роли восстанавливающего агента для процессов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ARGET ATRP). Эффективность применения указанного восстановителя при использовании в качестве катализатора комплекса $\text{CuBr}_2/\text{mpuc}-[(2\text{-пиридил)метил}]\text{амин}$ (ТПМА) оказалась выше по сравнению с глюкозой и 2-этилгексаноатом олова, что позволило снизить время достижения высоких степеней превращения мономера. Полученные результаты позволили предположить, что и другие соли органических кислот могут оказывать аналогичное влияние на процесс полимеризации акрилонитрила. Небольшая стоимость и доступность указанных соединений делает их перспективными восстанавливающими агентами для процессов, имеющих потенциальное практическое применение. Для проверки данной гипотезы нами были изучены особенности полимеризации акрилонитрила в присутствии каталитических систем на основе комплексов меди, содержащих в качестве восстанавливающих агентов оксалат, лактат и пируват натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (“Sigma”) очищали перегонкой над гидридом кальция в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. ДМСО сушили над гидроксидом натрия, перегоняли при пониженном давлении, повторно сушили над прокаленным цеолитом 4А и вновь перегоняли. Четыреххлористый углерод перегоняли над гидридом кальция. Бромид меди (II), сегнетова соль, оксалат натрия, лактат натрия, ДМФА, *трис*-(2-диметиламино)этил]амин (Me_6TREN) (все реактивы фирмы “Aldrich”) использовали без предварительной очистки. ТПМА [27] и этилен-*бис*-(2-бромизобутират) (ЭБИБ) [28] получали по известным методикам. Пируват натрия, оксалат натрия и сегнетову соль использовали без предварительной очистки. Лактат натрия получали взаимодействием эквивалентных количеств молочной кислоты и гидроксида натрия с последующей перекристаллизацией продукта из изопропилового спирта. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным.

Рассчитанные количества бромида меди (II), соли органической кислоты, ТПМА и ЭБИБ (при их использовании в эксперименте) помещали в колбу Шленка, снабженную магнитным перемешивающим элементом. Колбу дегазировали трижды и заполняли аргоном. После этого добавляли рассчитанные количества ДМСО, акрилонитрила, четыреххлористого углерода и Me_6TREN (при их использовании в эксперименте). Полученную смесь разливали по подготовленным ампулам. Ампулы трижды дегазировали, запаивали и помещали в термостат, нагретый до 60°C, на заданное время. Полимеризация прекращалась заморозкой ампулы в жидком азоте. Продукт полимеризации растворяли ДМФА и высаживали в дистиллированную воду. Полимер, выделенный путем фильтрации, сушили при пониженном давлении при 70°C до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрила исследовали методом гель-проникающей хроматографии на установке (“Knauer”) с каскадом из двух колонок (PSS GRAM 30 Å и 1000 Å) при температуре 70°C. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301”. Элюентом служил ДМФА, содержащий 10 ммоль LiBr. Калибровку прибора проводили по узкодисперсным ПММА-стандартам. Молекулярную массу ПАН рассчитывали с использованием универсальной калибровочной зависимости и известных из литературы коэффициентов уравнения Марка–Куна–Хауинка для ПАН и ПММА [29] по формуле

$$\lg M_{\text{ПАН}} = \frac{1 + \alpha_{\text{ПММА}}}{1 + \alpha_{\text{ПАН}}} \lg M_{\text{ПММА}} + \frac{1}{1 + \alpha_{\text{ПАН}}} \lg \frac{K_{\text{ПММА}}}{K_{\text{ПАН}}}.$$

Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации акрилонитрила в присутствии систем на основе бромида меди (II) и различных восстанавливающих агентов: оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), лактата натрия ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$), пирувата натрия ($\text{NaC}_3\text{H}_3\text{O}_3$) и сегнетовой соли. В качестве инициатора использовали этилен-*бис*-(2-бромизобутират), проявивший высокую эффективность инициирования полимеризации акрилонитрила в ранее проведенных экспериментах [15]. Как видно из представленных данных, независимо от природы восстанавливающего агента конверсия мономера за 55 ч превышает 85%. Вместе с тем наибольшей скоростью характеризуются процессы, протекающие в присутствии сегнетовой соли и пирувата натрия. Их использование позволяет достичь конверсии мономера более 50% уже за 25 ч. Примечательно, что в случае сегнетовой соли снижение концентрации

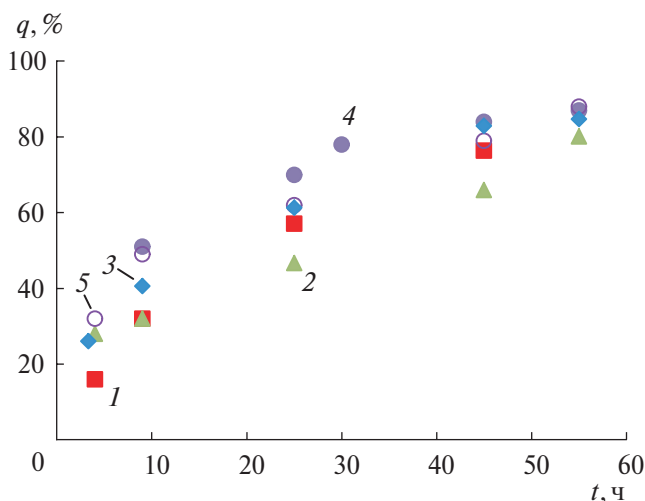


Рис. 1. Зависимости конверсии от времени для полимеризации АН, инициированной ЭБИБ в среде ДМСО присутствии систем на основе бромида меди(II) и различных восстановителей при 60°C. [Акрилонитрил] = 2.5 моль/л. 1–4 — [акрилонитрил] : [ЭБИБ] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [восстановитель] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель Na₂C₂O₄ (1), NaC₃H₅O₃ (2), NaC₃H₃O₃ (3) и сегнетова соль (4); 5 — [акрилонитрил] : [ЭБИБ] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [сегнетова соль] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 0.48. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

восстановителя в три раза практически не сказывается на скорости протекания процесса, однако улучшает степень контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров.

Представленные на рис. 2 зависимости молекулярной массы ПАН от конверсии являются линейными, что характерно для процессов, протекающих по механизму полимеризации с переносом атома [4, 10]. Необходимо отметить хорошие корреляции между экспериментально определенными значениями среднечисленной молекулярной массы и их теоретически рассчитанными значениями. Дисперсности полученных образцов не превышают величину 1.8 даже на высоких конверсиях мономера. Наблюдается небольшое уширение молекулярно-массового распределения образцов с ростом степени превращения мономера, что может свидетельствовать о протекании побочных процессов. Наиболее узкодисперсные образцы были получены при использовании в качестве восстанавливающих агентов сегнетовой соли и оксалата натрия. Применение пирувата натрия оказалось менее

эффективным с точки зрения достижения высокой степени контроля над процессом, несмотря на то, что в недавно опубликованных исследованиях была отмечена его высокая эффективность как агента, регенерирующего катализатор, в полимеризации с переносом атома, протекающей в условиях фотооблучения [30].

Проведенные ранее исследования показали, что использование в качестве инициатора четыреххлористого углерода позволяет добиться более высокой степени контроля молекулярно-массовых характеристик при полимеризации акрилонитрила, однако несколько снижает скорость процесса полимеризации [15, 16]. Аналогичные закономерности наблюдаются и при проведении полимеризации в присутствии выбранных нами восстанавливающих агентов. На рис. 3 приведены зависимости конверсии от времени для полимеризации, инициированной CCl_4 . Представленные зависимости свидетельствуют о том, что в данном случае наибольшая скорость процесса реализуется при использовании в качестве восстановителей лактата натрия: за 25 ч конверсия мономера превышает 60%. Близкие значения достигаются и в случае применения пирувата натрия. Если восстановителями служат оксалат натрия и сегнетова соль, то для достижения конверсии мономера 50% требуется значительно больше времени (порядка 45 ч).

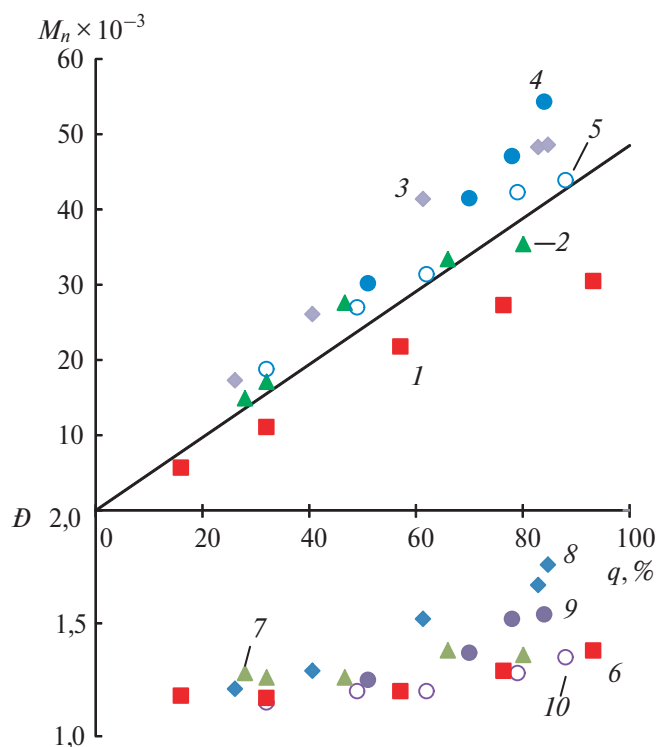


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы (1–5) и дисперсности (6–10) образцов ПАН от конверсии мономера. 1–4, 6–9 – [акрилонитрил] : [ЭБИБ] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [восстановитель] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель Na₂C₂O₄ (1, 6), NaC₃H₃O₃ (2, 7), NaC₃H₃O₃ (3, 8) и сегнетова соль (4, 9); 5, 10 – [акрилонитрил] : [ЭБИБ] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [сегнетова соль] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 0.48. Прямая линия – теоретически рассчитанные значения ММ.

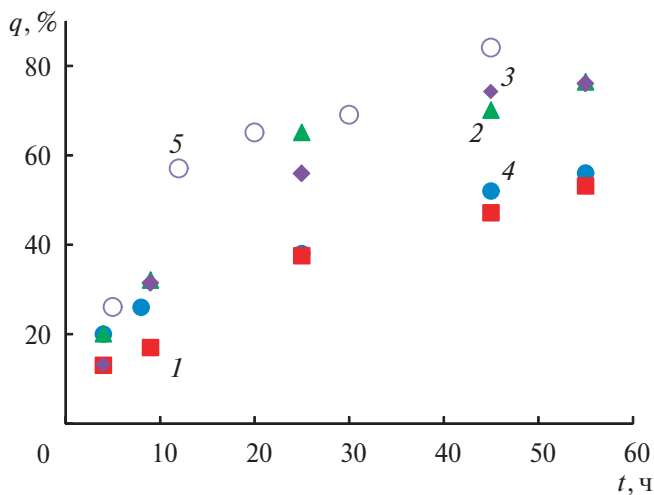


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени для полимеризации акрилонитрила в среде ДМСО, инициированной CCl_4 , в присутствии систем на основе бромида меди(II) и различных восстановителей при 60 °С. [Акрилонитрил] = 2.5 моль/л. 1–4 – [акрилонитрил] : [CCl₄] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [восстановитель] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель Na₂C₂O₄ (1), NaC₃H₃O₃ (2), NaC₃H₃O₃ (3) и сегнетова соль (4); 5 – [акрилонитрил] : [CCl₄] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [Me₆TREN] : [сегнетова соль] = 912 : 1 : 0.24 : 1.9 : 0.5 : 0.48.

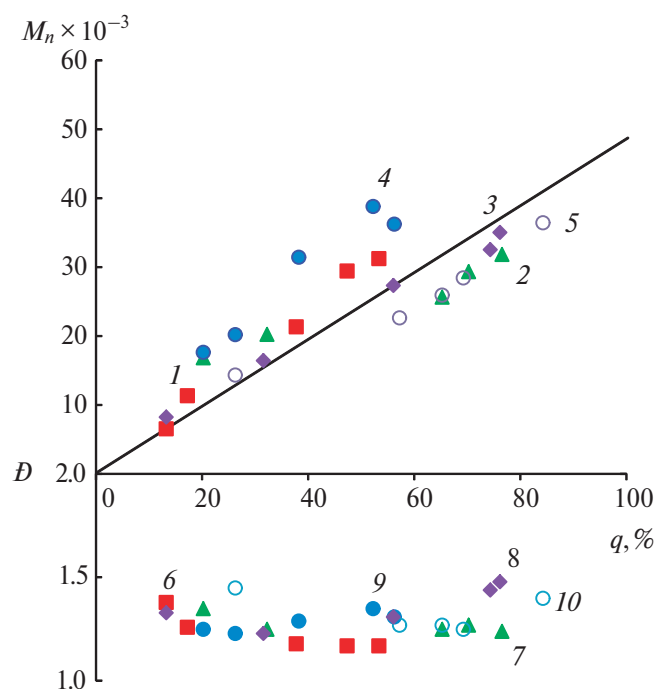


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы (1–5) и дисперсности (6–10) образцов ПАН от конверсии мономера. 1–4, 6–9 – [акрилонитрил] : $[\text{CCl}_4]$: $[\text{CuBr}_2]$: [ТПМА] : [восстановитель] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1, 6), $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ (2, 7), $\text{NaC}_3\text{H}_3\text{O}_3$ (3, 8), сегнетова соль (4, 8); 5, 10 – [акрилонитрил] : $[\text{CCl}_4]$: $[\text{CuBr}_2]$: [ТПМА] : $[\text{Me}_6\text{TREN}]$: [сегнетова соль] = 912 : 1 : 0.24 : 1.9 : 0.5 : 0.48. Прямая линия – теоретически рассчитанные значения ММ.

Зависимости молекулярно-массовых характеристик образцов от конверсии, приведенные на рис. 4, характерны для процессов контролируемой радикальной полимеризации: наблюдается линейное увеличение молекулярной массы с ростом степени превращения, а дисперсность образцов не превышает значения 1.5.

Наилучшая степень контроля над процессом наблюдается при использовании в качестве восстанавливающего агента оксалата натрия. При этом имеет место хорошее соответствие молекулярной массы полученных образцов теоретически рассчитанным значениям. Аналогичные закономерности наблюдаются при использовании в качестве восстанавливающего агента лактата натрия, тогда как при проведении полимеризации в присутствии сегнетовой соли образуются полимеры с более высокими значениями молекулярной массы, что косвенно свидетельствует о более низкой эффективности иницирования. Полимеры, полученные в указанных условиях, характеризуются более высокими значениями дисперсности. Наилучшее соответствие значений молекулярной массы образцов теоретически

рассчитанным наблюдается в случае использования пирувата натрия, однако в его присутствии происходит уширение молекулярно-массового распределения образцов на высоких степенях превращения. Следует отметить, что в целом молекулярно-массовое распределение образцов, полученных в присутствии четыреххлористого углерода как инициатора несколько уже по сравнению с образцами, полученными в присутствии этилен-бис-(2-бромизобутирата).

В ранее проведенных исследованиях нами показано, что одновременное введение в систему двух азотсодержащих лигандов позволяет увеличить скорость протекания полимеризации акрилонитрила в контролируемом режиме, что особенно важно в плане получения образцов ПАН высокой молекулярной массы [15, 31]. Установлено, что введение в исследуемую систему $\text{CuBr}_2/\text{ТПМА}$ второго азотсодержащего лиганда Me_6TREN позволило добиться достижения высоких степеней превращения акрилонитрила при сохранении контролируемого характера процесса (рис.3, кривая 4). Как следует из представленных данных, при использовании каталитической композиции, содержащей 25% Me_6TREN , конверсия мономера составляет более 50% уже за 10 ч, тогда как в присутствии лишь одного ТПМА аналогичное значение достигается примерно за 40 ч. Примечательно, что, несмотря на существенное повышение скорости полимеризации, контролируемый характер процесса сохраняется. Наблюдается линейное увеличение молекулярной массы образцов с ростом конверсии, а дисперсность получаемых образцов не превышает значения 1.4.

Каталитическая система на основе комплекса бромид меди с Me_6TREN проявляет высокую эффективность в полимеризации ряда мономеров [32]. Вместе с тем, она оказалась неэффективной при проведении контролируемой радикальной полимеризации акрилонитрила. Ее применение приводит к образованию полимеров, характеризующихся значениями молекулярной массы, существенно превышающими теоретически рассчитанные значения, и широким молекулярно-массовым распределением [31]. В данной работе установлено, что использование в качестве восстановителей солей органических кислот (оксалата натрия, лактата натрия и сегнетовой соли) позволяет проводить полимеризацию акрилонитрила в присутствии комплекса $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ в контролируемом режиме.

Представленные на рис. 5 зависимости показывают, что в присутствии каталитической системы на основе $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ конверсия мономера превышает 60% уже за 9 ч, а предельная конверсия за 25 ч в ряде случаев достигает 90%,

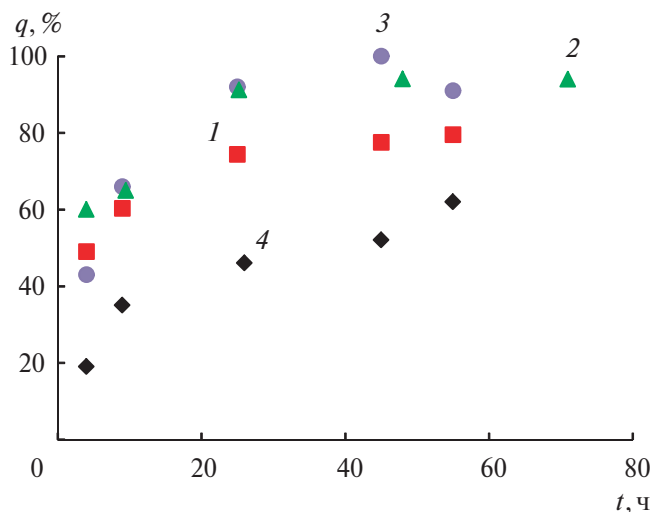


Рис. 5. Зависимость конверсии от времени для полимеризации АН в среде ДМСО присутствии систем на основе бромида меди(II) и различных восстановителей при 60°C. [Акрилонитрил] = 2.5 моль/л. 1–3 – [акрилонитрил] : [CCl₄] : [CuBr₂] : [Me₆TREN] : [восстановитель] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель Na₂C₂O₄ (1), NaC₃H₅O₃ (2), сегнетова соль (3); 4 – [акрилонитрил] : [CCl₄] : [CuBr₂] : [сегнетова соль] = 912 : 1 : 0.24 : 1.2.

что делает данные системы перспективными в плане возможности практического применения. Максимальные степени превращения мономера наблюдаются при использовании в качестве восстанавливающих агентов сегнетовой соли и лактата натрия.

Установлено, что молекулярные массы полученных образцов линейно возрастают с повышением степени превращения мономера независимо от природы выбранного восстановителя (рис. 6). Наблюдается хорошее соответствие экспериментально определенных значений молекулярной массы теоретически рассчитанным значениям, что позволяет утверждать, что процесс полимеризации протекает в контролируемом режиме. Наиболее узкодисперсные образцы получаются в присутствии сегнетовой соли и оксалата натрия как восстановителей.

Таким образом, совокупность приведенных выше данных свидетельствует о том, что сегнетова соль является наиболее перспективным восстанавливающим агентом в исследуемых процессах ARGET ATRP с точки зрения сочетания наибольшей скорости протекания процесса и степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками синтезируемых полимеров.

Известно, что тартрат-анион, входящий в состав сегнетовой соли, может образовывать комплексы с ионами меди [33, 34]. В плане

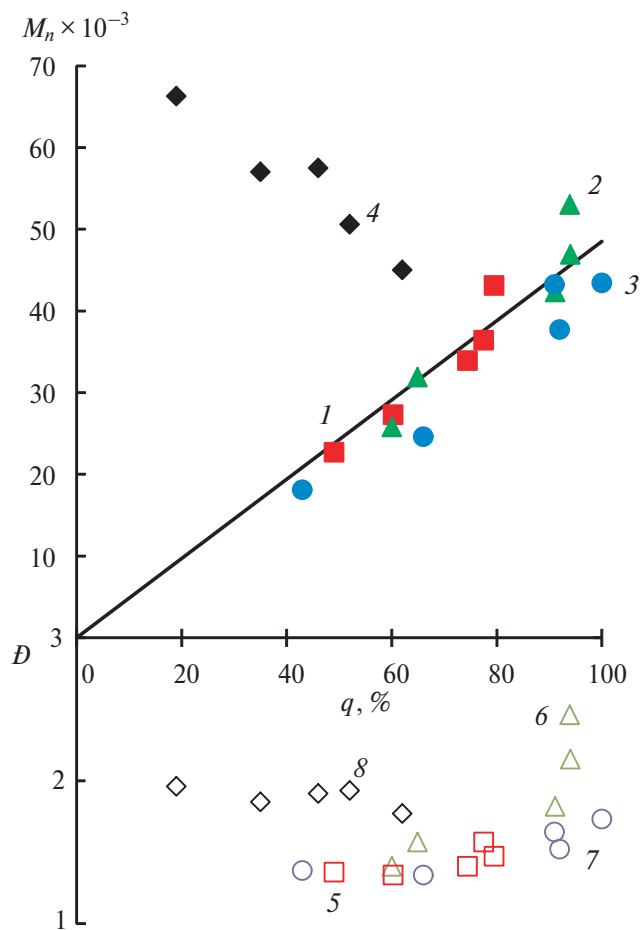


Рис. 6. Зависимость молекулярной массы (1–4) и дисперсности (5–8) образцов ПАН от конверсии мономера. 1–3, 5–7 – [акрилонитрил] : [CCl₄] : [CuBr₂] : [Me₆TREN] : [восстановитель] = 912 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель Na₂C₂O₄ (1, 5), NaC₃H₅O₃ (2, 6), сегнетова соль (3, 7); 4, 8 – [акрилонитрил] : [CCl₄] : [CuBr₂] : [сегнетова соль] = 912 : 1 : 0.24 : 0.48. Прямая линия – теоретически рассчитанные значения ММ.

оценки возможности участия комплекса меди с тартрат-анионом в качестве катализатора процесса полимеризации акрилонитрила нами был проведен эксперимент по синтезу ПАН в отсутствие азотсодержащего лиганда. Приведенные на рис. 5 и 6 зависимости свидетельствуют о том, что полимеризация акрилонитрила в указанных условиях протекает, однако значения молекулярной массы не соответствуют теоретически рассчитанным величинам, а дисперсность образцов находится на уровне 2.0 и выше. Следовательно, в указанных условиях процесс протекает в неконтролируемом режиме. Таким образом, можно утверждать, что возможное комплексообразование иона меди с тартрат-анионом не является фактором, определяющим протекание процесса в контролируемом режиме.

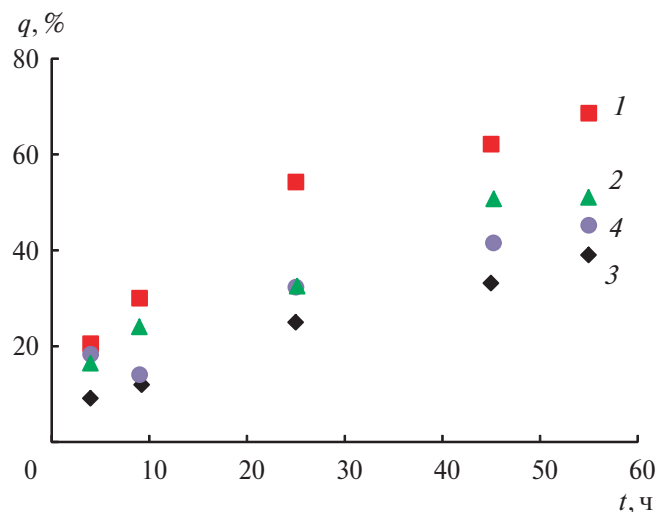


Рис. 7. Зависимость конверсии от времени для полимеризации акрилонитрила в среде ДМСО присутствии систем на основе бромида меди(II) и различных восстановителей при 60°C. [Акрилонитрил] = 2.5 моль/л. [Акрилонитрил] : [инициатор] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [восстановитель] = 4000 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель Na₂C₂O₄ (1, 3) и NaC₃H₅O₃ (2, 4); инициатор ЭБИБ (1, 2) и CCl₄ (3, 4).

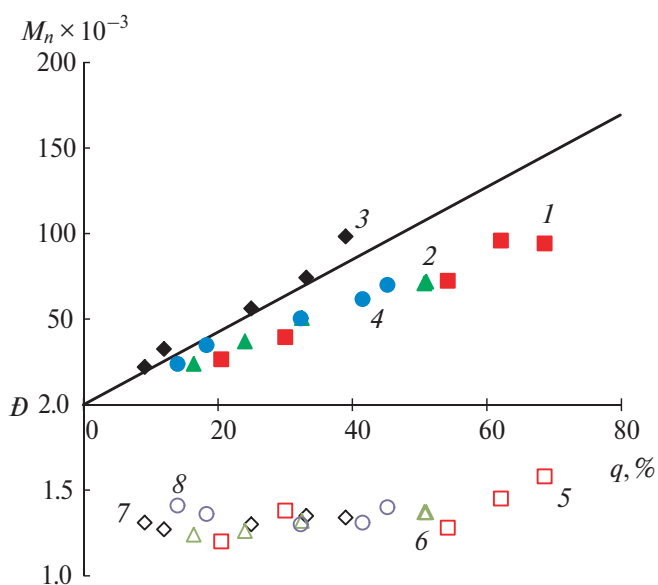


Рис. 8. Зависимость молекулярной массы (1-4) и дисперсности (5-8) образцов ПАН от конверсии мономера. [акрилонитрил] : [инициатор] : [CuBr₂] : [ТПМА] : [восстановитель] = 4000 : 1 : 0.24 : 2.4 : 1.2; восстановитель Na₂C₂O₄ (1, 3, 5, 7) и NaC₃H₅O₃ (2, 4, 6, 8), инициатор ЭБИБ (1, 2, 5, 6) и CCl₄ (3, 4, 7, 8). Прямая линия — теоретически рассчитанные значения ММ.

Предложенные в данной работе каталитические системы на основе бромида меди (II) и ТПМА в сочетании с оксалатом и лактатом натрия как восстановителями и ранее упомянутыми использованными нами хлор- и бромсодержащими инициаторами были применены для получения образцов ПАН с высокими значениями среднечисленной молекулярной массы. Представленные на рис. 7 кинетические кривые свидетельствуют о том, что скорость протекания процесса зависит как от природы восстанавливающего агента, так и от состава и строения инициатора. Как и для процессов, рассмотренных выше (рис. 1 и 3), наибольшая скорость полимеризации наблюдается при использовании бромсодержащего инициатора в сочетании с оксалатом натрия. В указанных условиях конверсия мономера за 55 ч достигает 68%, что сопоставимо с результатами, ранее полученными в присутствии сегнетовой соли как восстанавливающего агента [15]. Использование хлорсодержащего инициатора (CCl₄) привело к снижению скорости процесса. Интересно, что в данном случае скорость полимеризации оказалась выше в присутствии добавки лактата натрия, аналогично, как и при получении образцов ПАН с меньшим целевым значением молекулярной массы.

Приведенные на рис. 8 зависимости молекулярно-массовых характеристик образцов ПАН, полученных в описанных условиях, от конверсии характерны для процессов, протекающих в контролируемом режиме. Примечательно, что независимо от выбранной системы протекание полимеризации сопровождается линейным возрастанием молекулярной массы в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными значениями. При этом при использовании оксалата натрия были получены образцы с молекулярной массой, превышающей 100×10^3 , что интересно в плане применения данных систем для получения волокон. Наиболее узкодисперсные образцы ПАН были получены при использовании четыреххлористого углерода в сочетании с оксалатом натрия как восстанавливающим агентом. Дисперсность образцов находится на уровне 1.2–1.4, что, однако, несколько выше, чем при использовании в качестве восстановителя сегнетовой соли [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что оксалат натрия, пируват натрия, лактат натрия и сегнетова соль могут быть использованы в качестве доступных и эффективных восстанавливающих агентов для проведения процесса полимеризации акрилонитрила по

механизму с переносом атома в соответствии с концепцией ARGET ATRP. Полученные в ходе экспериментов результаты свидетельствуют том, что эффективность применения того или иного восстанавливающего агента зависит как от строения используемого комплекса меди, в частности азотсодержащего лиганда, входящего в его состав, так и от природы используемого инициатора. Введение предложенных восстановителей позволяет проводить процесс полимеризации акрилонитрила под действием комплекса $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ в контролируемом режиме с высокой скоростью, что представляется перспективным с точки зрения практического применения предложенных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nogaj A., Süling C., Schweizer M. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011. o10_o04.
2. Brown K. R., Harrell T. M., Skrzypczak L., Scherschel A., Wu H. F., Li X. // Carbon. 2022. V. 196. P. 422.
3. Jin X., Feng C., Creighton C., Hameed N., Parameswaranpillai J., Salim N.V. // Polym. Degrad. Stab. 2021. V. 186. 109536.
4. Maksimov N. M., Toms R. V., Balashov M. S., Gerval'd A. Yu., Prokopov N. I., Plutalova A. V., Kuzin M. S., Skvortsov I. Yu., Kulichikhin V. G., Chernikova E. V. // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 5. P. 670.
5. Pietrasik J., Dong H., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 19. P. 6384.
6. Kulich DM, Gaggarr SK, Lowry V, Stepien R. Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 2002.
7. Dmitrieva E.S., Anokhina T.S., Novitsky E.G., Volkov V.V., Borisov I.L., Volkov A.V. // Polymers. 2022. V. 14. № 5. 980.
8. Abounahia N.; Shahab A. A., Khan M. M., Qiblawey H., Zaidi S. J. // Membranes. 2023. V. 13. № 11. P. 87.
9. Gupta A., Sharma V., Mishra P. K., Ekielski A. // Molecules. 2022. V. 27. № 24. P. 8689.
10. Corrigan, N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 111. P. 101311.
11. Zhou Y.N., Li J.J., Wang T.T., Wu Y.Y., Luo Z.H. // Progr. Polym. Sci. 2022. V. 130. P. 101555.
12. Grishin I. D. // Polymer Science C. 2022. V. 64. № 2. P. 82.
13. Matyjaszewski K. // Chem. Mater. 2024. V. 36. P. 1775.
14. Grishin D.F., Grishin I.D. // Успехи химии. 2021. Т.90. №. 2. С. 231.
15. Grishin I. D., Zueva E. I., Pronina Yu. S., Grishin D.F. // Catalysts. 2023. V. 13. P.444.
16. Grishin I. D., Stakhi S. A., Kurochkina D. Yu., Grishin D. F. // J. Polym. Res. 2018. V. 25. P.261.
17. Lamson M., Kopec' M., Ding H., Zhong M., Matyjaszewski K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 1961.
18. Ramua A., Rajendrakumar K. // Polym.Chem. 2020. V. 11. № 3. P. 687.
19. Zaborniak I., Chmielarz P. // Eur. Polym. J. 2023. V. 183. P.111735.
20. Jakubowski W., Min K., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 1. P. 39.
21. Гришин И. Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2020. № 8. С. 1520.
22. Dong H., Tang W., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 9. P. 2974.
23. Wang Z., Mahoney C., Yan J., Lu Z., Ferebee R., Luo D., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K. // Langmuir. 2016. V. 32. № 49. P. 13207.
24. Gemmer L, Niebuur B.-J., Dietz C., Rauber D., Plank M., Frieß F.V., Presser V., Stark R.W., Kraus T., Gallei M. // Polym. Chem. 2023. V. 14. № 42. P. 4825.
25. Mendonça P.V., Ribeiro J.P.M., Abreu C.M.R., Guliashevili T., Serra A.C., Coelho J.F.J. // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 3. P. 315.
26. Ma J., Chen H., Zhang M., Wang C., Zhang Y., Qu R. // Mat. Sci. Eng C. 2012, V. 32 № 6. P. 1699.
27. Lei L., Chen Y., Feng Z., Deng C., Xiao Y. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 519. P.120282.
28. Zhang C., Ling J., Wang Q. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 22. P. 8739.
29. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue New York: Wiley, 1999.
30. Szczepaniak G., Łagodzińska M., Dadashi-Silab S., Gorczyński A., Matyjaszewski K. // Chem. Sci. 2020. V. 11. № 33. P. 8809.
31. Stakhi S. A., Grishin D. F., Grishin I.D. // J. Polym. Res. 2021. V. 28. P.457.
32. Szczepaniak G., Fu L., Jafari H., Kapil K., Matyjaszewski K. // Accounts Chem. Res. 2021. V. 54. № 7. P. 1779.
33. Saravanabharathi D., Obulichetty M., Rameshkumar S., Kumaravel M. // Synth. Met. 2022. V. 162. P. 1519.
34. Missavage R. J., Belford R. L., Paul L.C. // J. Coordinat. Chem. 1972. V. 2. № 2. P. 145.

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С ФРАГМЕНТАМИ [1]БЕНЗОТИЕНО[3,2-В][1]БЕНЗОТИОФЕНА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

© 2024 г. И. О. Гудкова^{а,*}, Е. А. Заборин^а, О. В. Борщев^а, А. В. Бакиров^{а,б},
С. Н. Чвалун^{а,б}, С. А. Пономаренко^а

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

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

*e-mail: i.gudkova@ispm.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята в печать 03.06.2024 г.

Описан синтез нового карбосилан-силоксанового полимера $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$ с фрагментами [1]бензотиено[3,2-в][1]бензотиофена (ВТВТ) в основной цепи. Синтез мономеров осуществлен путем последовательного введения функциональных алкильных заместителей в ядро ВТВТ с использованием реакции Фриделя–Крафтса с последующим восстановлением кето-группы. Целевой полимер получен по реакции гидросилилирования между 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-ВТВТ и 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-ВТВТ. Все новые соединения получены с высокой чистотой, что подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , гель-проникающей хроматографии и элементного анализа. Структура и фазовое поведение синтезированного полимера исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также определены тип упорядочения вещества и природа фазовых переходов в цикле нагревания и охлаждения.

DOI: 10.31857/S2308114724010088, EDN: MFRCMS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск новых эффективных функциональных материалов для органической электроники представляет собой перспективное направление исследований, поскольку они обладают рядом преимуществ, такими как легкость, механическая гибкость, относительная простота синтеза и изготовления из них электронных устройств [1]. Сегодня органические полупроводниковые материалы имеют множество применений: на их основе получают органические светоизлучающие диоды, органические фотовольтаические элементы, органические полевые транзисторы (ОПТ) [2–4]. ОПТ привлекают все больше внимания, поскольку в качестве активного слоя в них может быть использован широкий спектр органических полупроводниковых материалов с различными оптоэлектронными характеристиками, кроме того, их преимуществом является возможность создания

высокочувствительных сенсорных устройств на их основе [5–8]. Монослойные ОПТ дают возможность прямого исследования чувствительности транспорта носителей заряда к молекулярной упаковке, морфологии пленки, температуре, электрическому полю и т.д. [9, 10].

Устройства на основе ОПТ отличаются простотой изготовления, при этом одним из способов нанесения полупроводниковых материалов на подложку является технология струйной печати [11, 12]. Это способствует развитию химии полимеров, поскольку такие материалы наиболее подходят для данного типа печати, а также они достаточно устойчивы в обычных условиях окружающей среды, т.е. в присутствии кислорода и влаги воздуха. Технология струйной печати представляет собой высокоэффективный метод, поскольку для нанесения на произвольную подложку требуются пиколитровые объемы жидкости с использованием бесконтактного способа цифровой печати [13].

В свою очередь, интеграция функциональных фрагментов в полимерную цепочку позволяет создавать материалы с заданными оптоэлектронными характеристиками при сохранении высокой стабильности устройств на их основе в условиях окружающей среды [14]. Совмещение алкил-производных ВТВТ с различными полимерами приводит к увеличению дырочной подвижности в полупроводниковых пленках и большей стабильности устройств по сравнению с исходными низкомолекулярными органическими полупроводниками. Известны успешные комбинации 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (C8-ВТВТ) как с несопряженным полимером — полистиролом, так и с сопряженным сополимером индаценодитиофена и бензотиадиазола [15–17], применение которых приводит к получению тонких полупроводниковых пленок с высокой дырочной подвижностью, а также большей стабильностью устройств на их основе.

В работах [18, 19] описаны самособирающиеся монослойные ОПТ, изготовленные на основе силоксанового димера диалкил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена ($D2-C_{11}$ -ВТВТ- C_6), способного к образованию полупроводникового монослоя на границе раздела вода–воздух в Ленгмюровской ванне. Такие соединения являются перспективными материалами для монослойных ОПТ, поскольку входящие в состав их молекул фрагменты ВТВТ обеспечивают как высокую подвижность носителей зарядов, так и высокую устойчивость на воздухе [20, 21]. Вместе с тем, кремнийорганические фрагменты придают гибкость подобным материалам и способны образовывать монослои на поверхности воды за счет атомов кислорода в структуре. Полученные на основе данного димера ОПТ показали высокую дырочную подвижность и стабильность на воздухе. Однако у таких соединений есть существенный недостаток — низкая вязкость, которая не позволяет наносить его методами струйной печати. В связи с этим, в настоящей работе впервые разработан подход к получению полимерных аналогов силоксановых димеров диалкил-ВТВТ. В результате был предложен, синтезирован и охарактеризован новый кремнийорганический полимер, содержащий фрагменты [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена в основной цепи и исследовано его фазовое поведение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа

Спектры ЯМР 1H регистрировали на спектрометре “Bruker WP-250 SY” на частоте 250 МГц с использованием сигнала $DMCO-d^6$ (2.49

м.д.) и ацетон- d^6 (2.04 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре “Bruker Avance II 300” на частоте 75 МГц. В случае спектроскопии ЯМР 1H анализируемые соединения брали в виде 1%-ных растворов в $CDCl_3$. В случае спектроскопии ЯМР ^{13}C анализируемые соединения брали в виде 5%-ных растворов в $CDCl_3$. Затем спектры обрабатывали на компьютере с помощью программного обеспечения “ACD Labs”.

Термогравиметрический анализ образцов проводили в динамическом режиме в диапазоне от 20 до 700 °C с применением системы “TG50 Mettler Toledo” с точностью определения массы образца до 1 мкг. Скорость нагревания составляла 10 град/мин в атмосфере воздуха и аргона.

Методом ДСК образец исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler Toledo DSC30” со скоростью нагревания или охлаждения 20 град/мин в атмосфере аргона. Измерение осуществляли на трех образцах. Вес навески составлял 5.585, 2.275 и 1.935 мг.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на установке “Hecus S3 MicroPix” (CuK_{α} -излучение — $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Применяли двухмерный детектор “Dectris Pilatus” для измерения картин малоуглового рассеяния и линейный детектор “PSD-50” для регистрации широкоугольного диапазона. Диапазон доступных векторов рассеяния составлял 0.01–5.6 и 12.7–18.9 nm^{-1} . Высокое напряжение на источнике “Xenocs Genix” трубке и ток составляли 50 кВ и 1 мА соответственно. Для формирования рентгеновского пучка использовали рентгеновскую оптику “Fox 3D”, диаметры формирующих щелей в коллиматоре Кратки — 0.1 и 0.2 мм соответственно. Для устранения рассеяния рентгеновских лучей на воздухе блок рентгеновских зеркал и камеру вакуумировали до $\sim 2-3 \times 10^{-2}$ мм рт.ст. Время накопления составляло 3000 с. Для температурных измерений применяли джоулевский нагреватель с проточным теплоотводом и рабочим диапазоном 20°–300°C.

Микроволновую систему органического синтеза “CEM Discover” использовали для синтеза при температуре 100 °C и мощности 50 Вт, в течение 15 мин.

Анализ методом гель-проникающей хроматографии мономеров **1**, **2** проводили на хроматографической системе “Shimadzu” с рефрактометром “RID10AVP”, диодной матрицей “SPD-M10AVP”, колонкой длиной 300 мм и диаметром 7.8 мм ($300 \times 7.8 \text{ мм}$) (“Phenomenex”, США), заполненной сорбентом the Phenogel (“Phenomenex”, США), размер пор 500 Å, температура термостатирования 40°C ($\pm 0.1^\circ C$),

элюент — тетрагидрофуран. Анализ методом ГПХ полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ проводили в системе, состоящей из насоса высокого давления “Стайер” серия 2 (“Аквилон”, Россия), рефрактометрического детектора “SmartlineRI 2300” и термостата колонок “Jetstream 2 Plus” фирмы “Knauer” (Германия). Температура термостатирования 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), элюент ТГФ, скорость потока 1.0 мл/мин, колонки длиной 300 мм и диаметром 7.8 мм (300×7.8 мм), заполненной сорбентом “Phenogel” (“Phenomenex”, США), размер частиц 5 мкм, размер пор 10^4 Å. Обработку результатов анализа осуществляли с помощью программы “МультиХром” 1.6 ГПХ (“Амперсенд”, Россия) с использованием полистирольных стандартов. Для препаративного разделения методом ГПХ использовали систему: жидкостной хроматограф “Shimadzu” с рефрактометром “RID10A”, диодной матрицей “SPD-M20A”, колонка размером 300×21.2 мм (“Phenomenex”, США), заполненной сорбентом “Phenogel” (“Phenomenex”, США), размер пор 10^4 Å, температура термостатирования 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), элюент ТГФ.

Фазовое поведение исследовали с помощью поляризационного оптического микроскопа “Carl Zeiss Axioscop A40Pol” (Германия) в скрещенных поляроидах с нагревательным столиком “Linkam THMS600”.

Материалы

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: хлорид алюминия (99%), боргидрид натрия (98%) и порошковый цинк фирмы “Sigma-Aldrich” (99%), ледяная уксусная кислота (Акционерное общество “База №1 Химреактивов”), катализатор Карstedта (3.0–3.5% Pt; “ABCR”), 1,1,3,3-тетраметилдисиоксан (97%; “Sigma-Aldrich”), децен-1 (98%; Акционерное общество “ХимКрафт”), сульфат натрия безводный (квалификация х.ч.; Акционерное общество “Ленреактив”). В качестве растворителей использовали перегнанный толуол и дихлорметан квалификации ч.д.а. Акционерного общества “Вектон”, тетрагидрофуран (квалификации х.ч.) и циклогексан (квалификации ч.д.а.) производства “ЭКОС-1”.

Методы синтеза

Соединения 3–5, а также 10,11-дибромундеканоилхлорид получали по методикам, описанным ранее [18, 22].

Синтез 2-(10,11-дибромундецил-1-он)-7-(10,11-дибромундецил)[1]-бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (6). В трехгорлой колбе растворяли 1.0 г (2.0 ммоль) соединения 5 в 500 мл сухого

дихлорметана, после чего охлаждали реакционную смесь до -10°C и добавляли 0.50 г (4.0 ммоль) хлорида алюминия. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при -10°C , а затем охлаждали до -78°C . Далее в смесь добавляли 1.0 г (3.0 ммоль) 10,11-дибромундеканоилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем температуру реакционной смеси поднимали до -20°C и перемешивали еще в течение 2 ч. Реакционную смесь доводили до комнатной температуры и добавляли 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промывали дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции высушивали над безводным сульфатом натрия. Целевое соединение очищали методом колоночной хроматографии, используя в качестве элюента толуол ($R_f = 0.46$). Выход продукта составил 1.53 г (86%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 8.56 с (1H), 8.01–8.13 м (1H), 7.81–7.97 м (2H), 7.75 с (1H), 7.35 дд (1H, $J_1 = 8.24$ Гц, $J_2 = 1.53$ Гц), 4.18 д (2H, $J = 7.02$ Гц), 3.79–3.93 м (2H), 3.56–3.73 м (2H), 3.09 т (2H, $J = 7.17$ Гц), 2.79 т (2H, $J = 7.63$ Гц), 2.02–2.26 м (2H), 1.65–1.92 м (6H), 1.21–1.52 м (22H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 199.49, 148.33, 142.3, 141.82, 136.21, 134.32, 132.11, 123.91, 123.10, 121.96, 121.42, 52.11, 38.73, 37.62, 36.45, 31.26, 29.61, 29.26, 28.95, 26.34, 24.42:

	C	H	S
Найдено, %:	49.10	5.31	7.24
Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{OS}_2$, %:	49.22	5.28	7.30

Синтез 2,7-бис-(10,11-дибромундецил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензо-тиофена (7). Трехгорлую колбу и обратный холодильник прокалывали в токе аргона, затем приливали раствор 1.50 г (1.7 ммоль) соединения 6 в 150 мл сухого ТГФ (20 δ, м.д.). К полученной смеси прибавляли 0.32 г (8.5 ммоль) NaNH_4 и 0.6 г (4.3 ммоль) AlCl_3 . Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч, после чего добавили 100 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промывали дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции сушили над безводным сульфатом натрия. Целевое соединение очищали методом колоночной хроматографии, используя в качестве элюента циклогексан ($R_f = 0.86$). Выход продукта составил 0.35 г (32%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 7.69–7.99 м (4H), 7.29–7.56 м (3H), 4.08–4.27 м (2H), 3.85 дд (2H, $J_1 = 0.22$ Гц, $J_2 = 4.4$ Гц), 3.62 т (2H, $J = 10.07$ Гц), 2.69–2.84 м (4H), 2.0–2.25 м (2H), 1.61–1.92 м (6H), 1.20–1.46 м (24H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ ,

м.д.): 139.82, 137.03, 134.32, 123.91, 123.10, 121.96, 121.42, 52.11, 37.62, 36.45, 35.34, 31.26, 29.26, 26.34, 24.42:

	C	H	S
Найдено, %:	50.10	5.53	7.44
Вычислено для $C_{36}H_{48}Br_4OS_2$, %:	50.02	5.60	7.42

Синтез 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензо-тиофена (1). Одногорлую колбу и обратный холодильник прокаливали в токе аргона, затем добавляли раствор 0.33 г (0.61 ммоль) соединения 7 и 0.52 г (7.95 ммоль) порошкового цинка в 30 мл ледяной уксусной кислоты. Реакцию проводили в микроволновой системе органического синтеза "CEM Discover" при температуре 100 °C и мощности 50 Вт в течение 15 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 150 мл диэтилового эфира. Полученный раствор промывали дистиллированной водой (3 × 50 мл), объединенные органические фракции сушили над безводным сульфатом натрия, упаривали на вакуумном роторном испарителе и высушивали на масляном насосе. Выход продукта составил 0.21 г (99%).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 7.67–7.83 м (4H), 7.28–7.34 (1H), 7.25–7.27 м (1H), 5.68–5.93 м (2H), 4.85–5.07 м (4H), 2.04 кв (4H, $J = 6.71$ Гц), 2.74 т (4H, $J = 7.78$ Гц), 1.71 д (4H, $J = 7.94$ Гц), 1.20–1.47 м (26H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 139.80, 139.21, 137.05, 134.32, 123.92, 123.10, 121.96, 121.42, 114.90, 35.34, 31.26, 29.26, 26.34, 24.42:

	C	H	S
Найдено, %:	79.30	8.92	11.84
Вычислено для $C_{36}H_{48}S_2$, %:	79.35	8.88	11.77

Синтез 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-[1]бен-зотиено[3,2-b][1]бензо-тиофена (2). Одногорлую колбу и обратный холодильник прокаливали в токе аргона, после чего добавляли раствор 1.0 мл (5.66 ммоль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (TMDS), 0.07 г (0.13 ммоль) соединения 1 в 15.0 мл сухого толуола (10 δ , м.д.) и 5 мкл (0.0092 ммоль) катализатора Карстедта. Реакционную смесь нагревали и перемешивали при температуре 70 °C в течение 2.5 ч. После этого полученный раствор упаривали на вакуумном роторном испарителе и высушивали на масляном насосе. Выход продукта составил 0.075 г (97%).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 7.65–7.84 м (4H), 7.32 с (1H), 7.25–7.27 м (1H), 4.72 с (2H), 2.76 с (4H), 1.62–1.79 м (4H), 1.20–1.48 м (32H), 0.47–0.59 м (4H), 0.18 с (6H), 0.15–0.17 м (6H), 0.04–0.07 м (12H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 139.80, 137.05, 134.32, 123.92, 123.10, 121.96, 121.42, 36.09, 32.36, 29.63, 29.34, 29.27, 23.61, 18.98, 5.92, 1.66:

	C	H	S
Найдено, %:	64.96	9.42	7.88
Вычислено для $C_{44}H_{76}O_2S_2Si_4$, %:	65.01	9.36	7.81

Синтез кремнийорганического полимера [Si–O–Si–C₁₁–BTBT–C₁₁]_n. Одногорлую колбу и обратный холодильник прокаливали в токе аргона, после чего добавляли раствор 0.044 г (0.08 ммоль) мономера 1 и 0.065 г (0.08 ммоль) мономера 2 в 10 мл сухого толуола (10 δ , м.д.), а затем, 20 мкл (0.0368 ммоль) катализатора Карстедта. Реакционную смесь перемешивали при температуре 70 °C в течение 7 ч. После окончания реакции полиприсоединения в реакционную смесь приливали раствор 0.03 г (0.19 ммоль) 1-децена в 1 мл сухого толуола (10 δ , м.д.) и продолжали перемешивание при температуре 70 °C еще 1.5 ч. Полученный раствор пропускали через слой силикагеля, используя в качестве элюента сначала толуол, а после, горячий ТГФ. Полученную смесь упаривали на вакуумном роторном испарителе и высушивали на масляном насосе. Высокомолекулярную фракцию выделяли методом препаративной хроматографии (элюент ТГФ). Выход продукта составил 0.075 г (69%).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 7.67–7.75 м (4H), 7.22–7.26 м (2H), 2.69–2.75 м (4H), 1.63–1.67 м (2H), 1.55 с (2H), 1.25–1.31 м (32H), 0.44–0.55 м (4H), 0.06–0.01 м (38H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 142.33, 139.99, 132.47, 131.12, 125.75, 123.25, 121.0, 36.09, 33.42, 31.70, 29.69, 29.59, 29.53, 29.39, 29.33, 23.26, 18.38, 0.99, 0.37, 0.17. ТГА потеря массы 5%: в токе аргона $T = 336^\circ C$, на воздухе $T = 321^\circ C$; ММР: $M_w = 19.1 \times 10^3$, $M_n = 7.1 \times 10^3$, $D = 2.69$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе была предложена и осуществлена синтетическая стратегия получения нового кремнийорганического полимера [Si–O–Si–C₁₁–BTBT–C₁₁]_n на основе фрагментов 2,7-диундецил[1]бензотиено[3,2-b][1]-бензотиофена, соединенных через тетраметилдисилоксановые группы в основную полимерную цепочку. Ввиду большой разницы в молекулярных массах между BTBT-содержащим фрагментом и TMDS, а также высокой летучести последнего, для синтеза

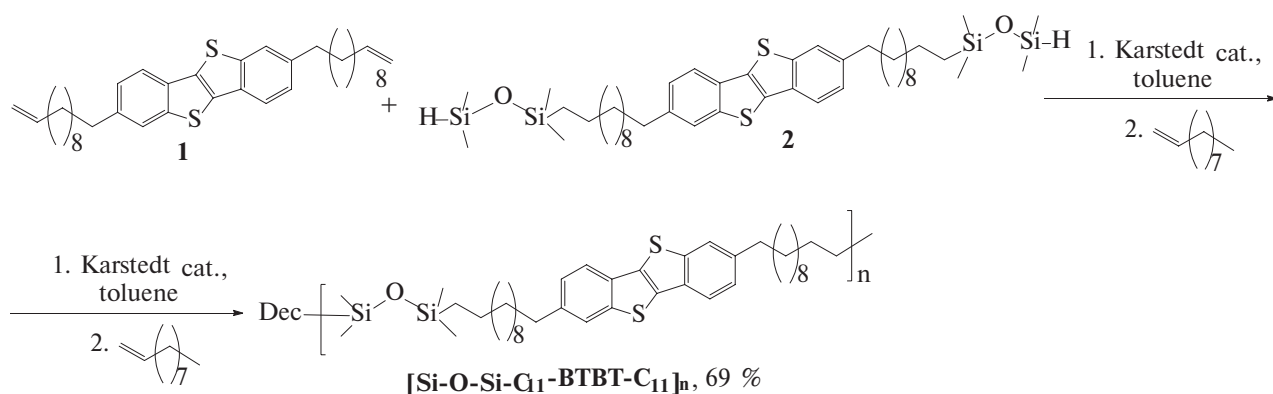


Схема 1.

было решено синтезировать два вида дифункциональных мономеров на основе ВТВТ – 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена (1) и 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена (2), которые вводились в реакцию гидросилилирования в присутствии катализатора Карстедта – $\text{Pt}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$, CAS 68478-92-2 в растворе толуола (схема 1).

Синтез мономеров 1 и 2 осуществлялся на основе адаптированных методик, опробованных ранее при синтезе дисилоксановых димеров различных диалкил-ВТВТ [18, 23] и 2,7-диоктил-ВТВТ [24]. Для синтеза реакционного мономера 1 на первом этапе была проведена поэтапная реакция введения 10,11-дибромундеканойлхлорида в ядро ВТВТ по методу Фриделя-Крафтса с последующим восстановлением

кетогруппы в присутствии смеси боргидрида натрия NaBH_4 с хлоридом алюминия AlCl_3 . Как было показано ранее [18], реакция Фриделя-Крафтса с ундецен-10-ил хлоридом, содержащим концевую двойную связь, не проходит, поэтому она предварительно была защищена бромированием. Кроме этого, реакция ацилирования монозамещенного продукта 4 не проходит, поэтому требуется его предварительное восстановление с образованием соединения 5, с которым затем был проведен повторный цикл ацилирования и восстановления с образованием соединений 6 и 7 соответственно. Завершающий этап включал реакцию снятия бромной защиты дизамещенного соединения 7 в присутствии порошкового цинка и ледяной уксусной кислоты в микроволновой системе органического синтеза с образованием двух терминальных двойных связей мономера 1 (схема 2).

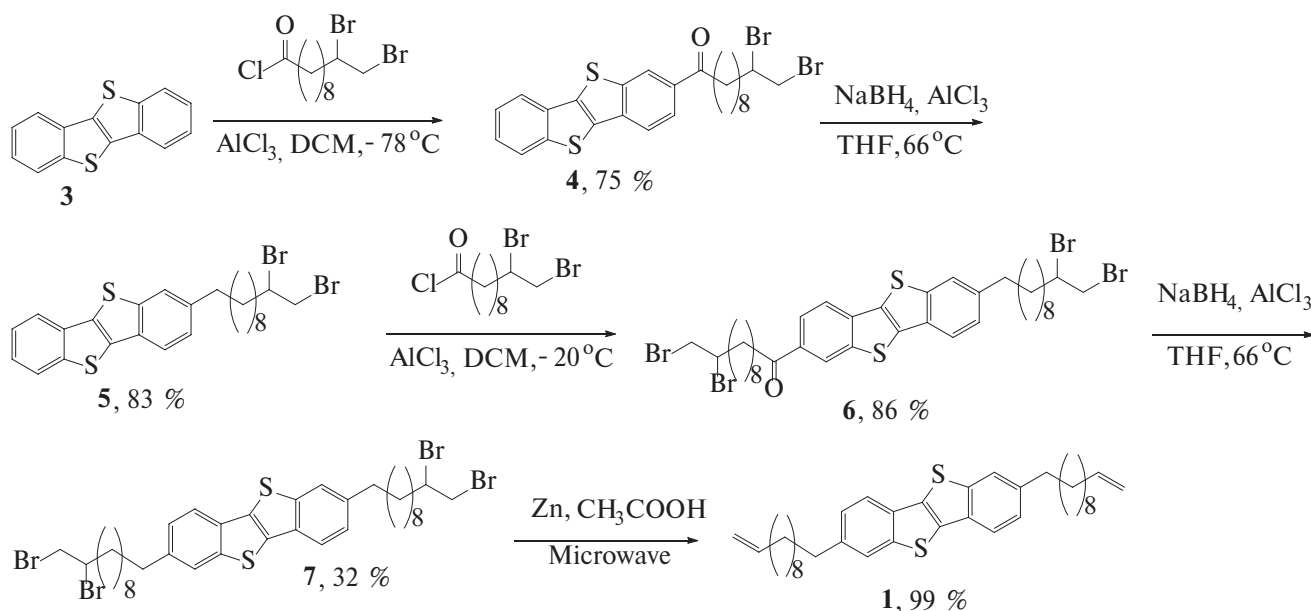


Схема 2.

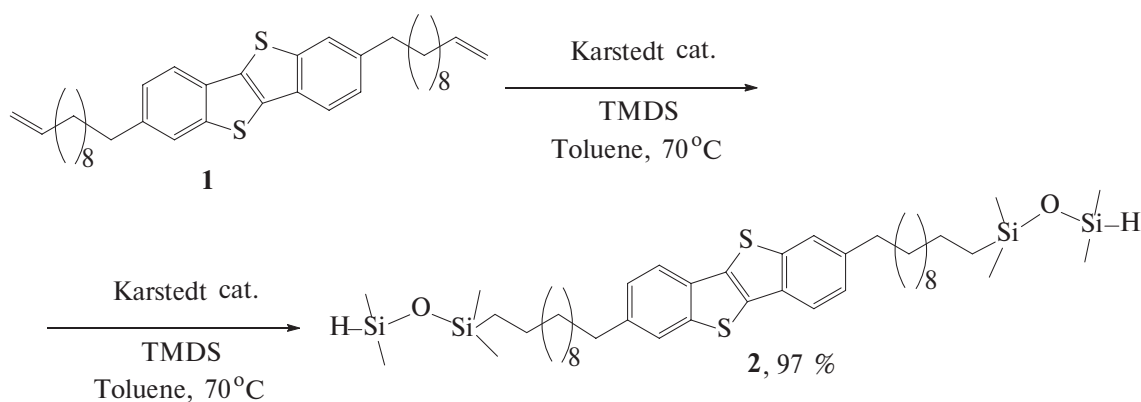


Схема 3.

Контроль протекания реакции выполнялся методами ГПХ и ТСХ. Полученные соединения были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и элементного анализа. В спектре ЯМР ^1H соединения 6 в области сильного поля в районе 3.08 м.д. наблюдается сигнал звена CH_2 при карбонильной группе, смещение сигнала ароматического протона при C^6 ядра ВТВТ в область более слабого поля ~8.55 м.д. и увеличение интенсивности мультиплетов в области 1.23–1.84 м.д., соответствующие атомам водорода алкильной цепи. Отличительной особенностью спектра ЯМР ^1H соединения 7 является отсутствие триплета при 3.08 м.д., что подтверждает полное восстановление кето-группы. В спектре ЯМР ^1H мономера 1 исчезают сигналы в области 3.64–4.17 м.д., характерные для протонов при бромированных атомах углерода, а также появляются сигналы в области 4.96 и

5.84 м.д., что соответствует протонам терминальных двойных связей (рис. 1).

Синтез мономера 2 (2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецен)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена) осуществлен по реакции гидросилилирования мономера 1 в присутствии катализатора Карstedта:

На спектре ЯМР ^1H мономера 2 (рис. 1) наблюдаются характерные мультиплеты в области 0.1–0.2 м.д., соответствующие CH_3 -группам TMDS. Контроль полноты протекания реакции установлен методом ГПХ.

На заключительной стадии синтеза была осуществлена реакция полиприсоединения 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена 1 и 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена 2 в соотношении 1 : 1 в присутствии катализатора Карstedта (см. схему 1).

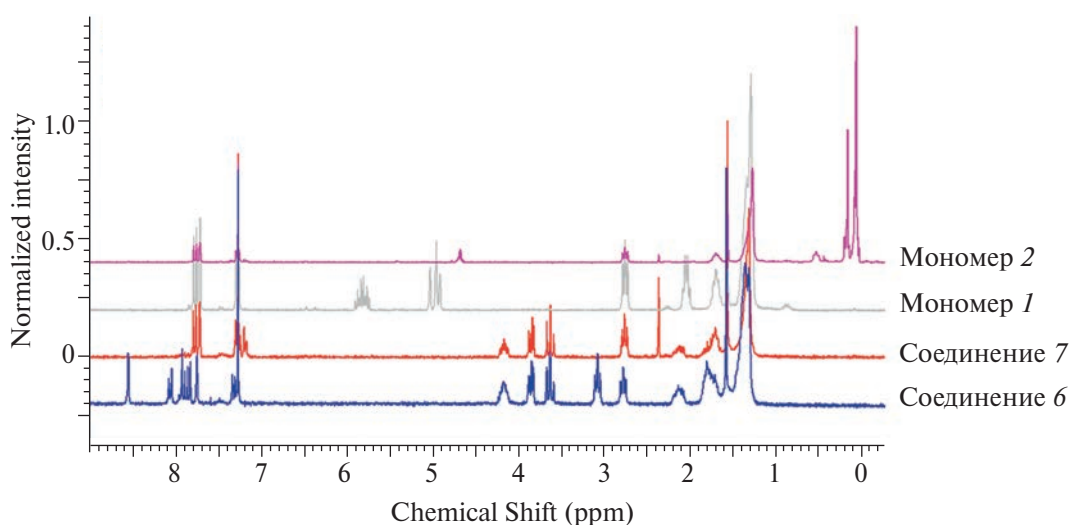


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H сравнения полученных соединений 6, 7 и мономеров 1, 2. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

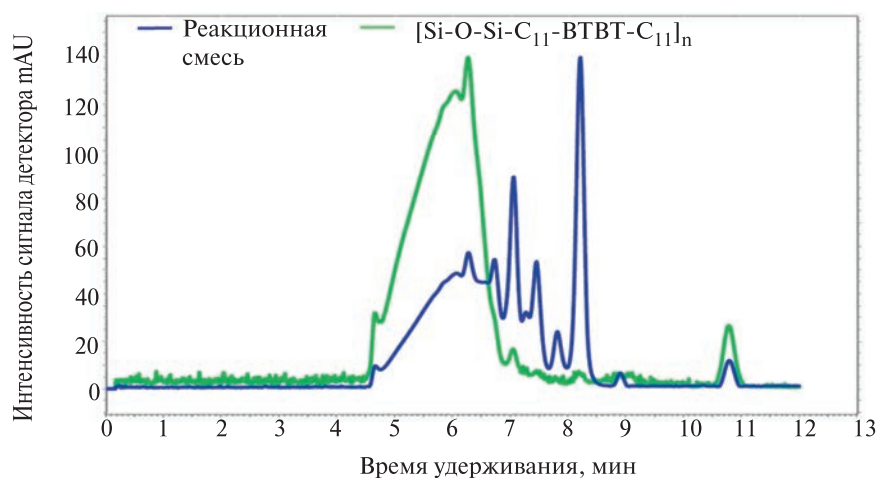


Рис. 2. Хроматограммы ГПХ сравнения реакционной смеси (1) и высокомолекулярной фракции полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ (2).

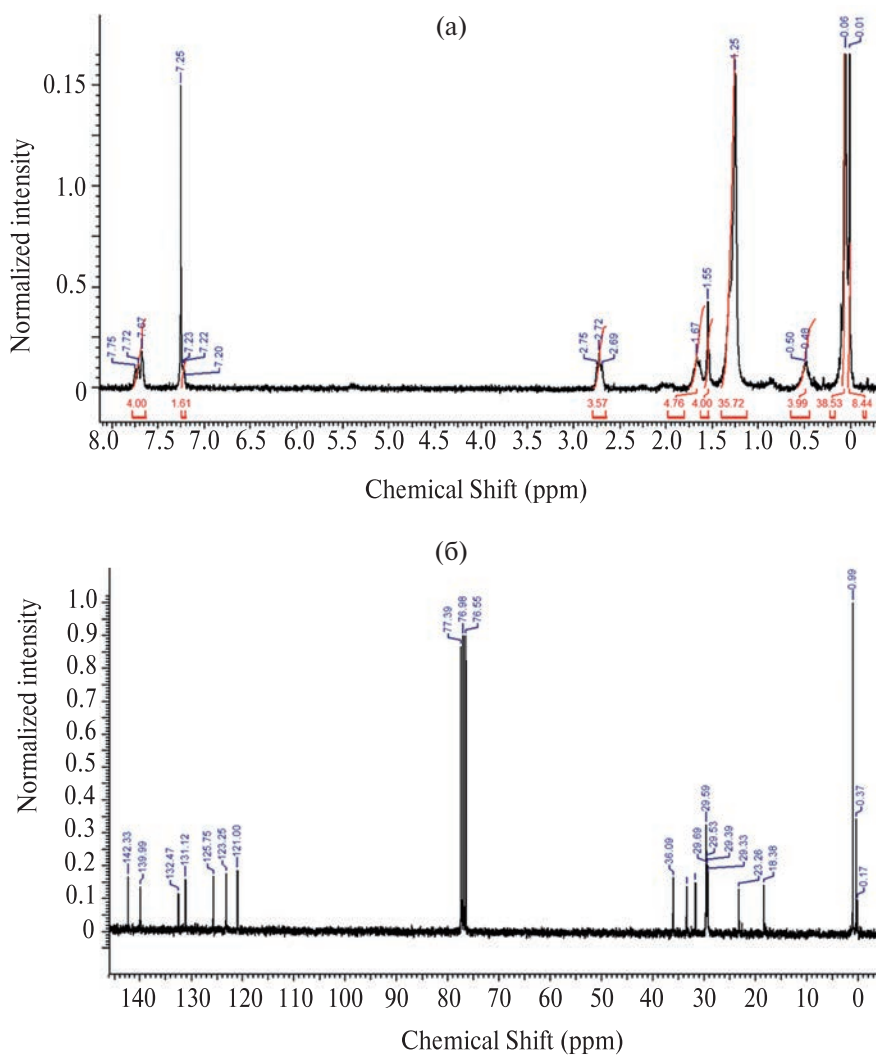


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$. Сигналы приближены для наглядности.

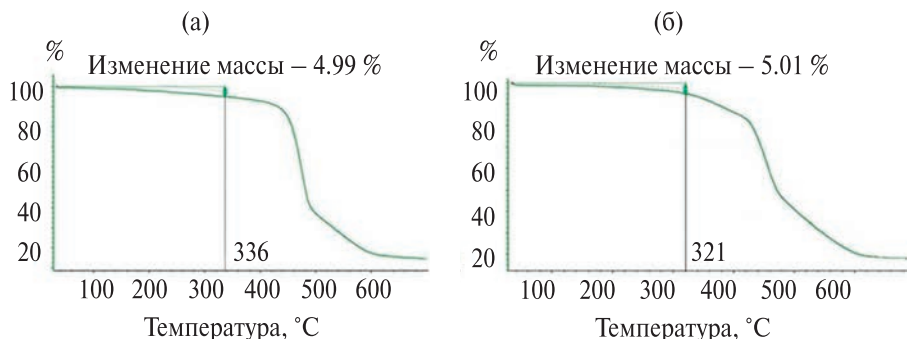


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ в атмосфере аргона (а) и в атмосфере воздуха (б).

После окончания процесса полиприсоединения в систему был введен децен-1 для замещения остаточных концевых гидридсилильных групп. В результате был получен кремнийорганический полимер $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ с выходом 69%. Контроль протекания реакции был проведен методом ГПХ. Как видно, продукт реакции имеет большую полидисперсность из-за высокого содержания низкомолекулярной фракции (димера–пентамера). Поэтому было проведено дополнительное выделение высокомолекулярной фракции на препаративном ГПХ, что позволило получить полимер со среднечисловой молекулярной массой 7.1×10^3 , средневесовой молекулярной массой 19.1×10^3 и степенью полидисперсности 2.69 по данным анализа ГПХ относительно полистирольных стандартов (рис. 2).

Структура полученного полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ была охарактеризована методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C (рис. 3).

Термические свойства и фазовое поведение

Термическая и термоокислительная стабильность полученного полимера была исследована методом ТГА в атмосфере аргона и на воздухе соответственно (рис. 4).

Полученный полимер $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ — стабилен в инертной среде до 336°C, при этом на воздухе стабильность снижается незначительно (до 320°C), что отражает верхний предел температурного интервала переработки полимера.

Упаковка молекул и их способность к самоорганизации оказывают существенное влияние на полупроводниковые свойства конечного материала [25, 26]. Фазовое поведение образцов полученного полимера в объеме было изучено методом ДСК и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ).

На термограмме первого нагревания образца $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ (рис. 5а) видны стеклование при -125°C , экзотермический пик при -85°C (ΔH 6.8 Дж/г) и последующий эндотермический пик при -47°C (ΔH 9 Дж/г), а также два широких эндотермических пика при температуре 71°C и 97°C с энтальпиями 14 и 3 Дж/г соответственно, свидетельствующие о нескольких фазовых переходах. Согласно данным ДСК, температурное фазовое поведение является обратимым. Кривые второго нагревания соответствуют первому нагреванию с меньшими значениями энтальпии переходов. Можно предположить, что теплофизические эффекты при низких значениях температуры соответствуют стеклованию, кристаллизации и плавлению гибких алкильных групп (ротаторная фаза [27]), в то время как переходы в области 70°C и 100°C отвечают разупорядочению жестких бензотиофеновых групп и за последующую изотропизацию материала. Для определения природы высокотемпературных фаз образцы $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ были исследованы методом поляризационно-оптической микроскопии в скрещенных поляроидах (рис. 5б, 5в). Согласно полученным данным, материал характеризуется наличием двулучепреломления как при комнатной температуре, так и в диапазоне температуры 50°C – 107°C , причем дальнейшее нагревание приводит к переходу в изотропный расплав.

Изучение структуры и фазового поведения полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ также было проведено методом мало- и широкоугового рентгеновского рассеяния при разных значениях температуры. При комнатной температуре на кривых рассеяния образца наблюдается интенсивный малоугловой рефлекс и несколько слабовыраженных максимумов в большеугловой области (рис. 6а). Межплоскостное расстояние, соответствующее малоугловому рефлексу, составляет $43.1 \text{ \AA}$, что близко к выпрямленной

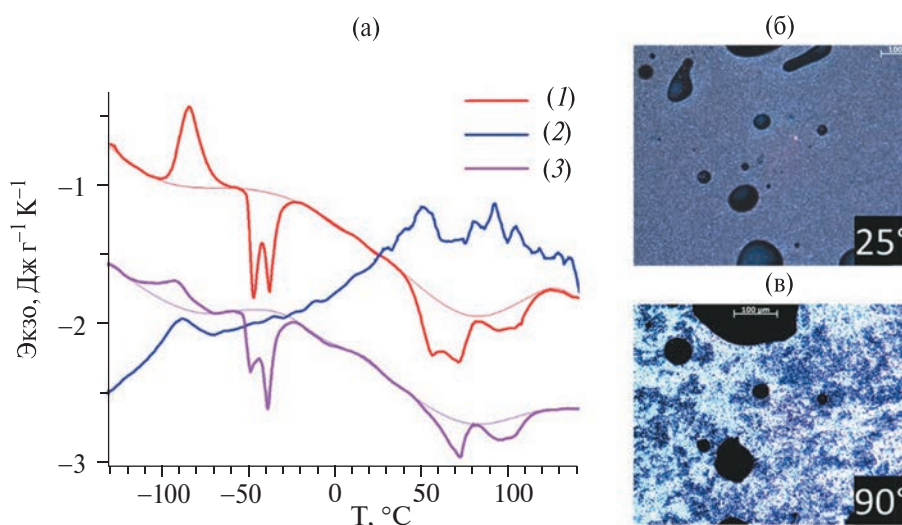


Рис. 5. Характеристики полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$: (а) – термограммы ДСК нагрева (1), охлаждения (2) и повторного нагрева (3); (б), (в) – микрофотографии в скрещенных поляроидах при 25° и 90°С соответственно.

конформации мономерного звена (рис. 6б) и свидетельствует о структуре смектического упорядочения типа *E* без наклона оси молекулы относительно нормали слоя [28, 29]. Вместе с тем, присутствие максимума в большеугловой области $\sim 19 \text{ нм}^{-1}$ свидетельствует об упорядоченной упаковке фрагментов ВТВТ. Видимый рефлекс 120 соответствует пику кристаллической решетки ВТВТ, что свидетельствует о значительной роли упаковки жестких бензотиофеновых фрагментов в структурировании материала [30]. Параметры смектической и кристаллической субфаз ВТВТ и

их фазовое поведение близко к структуре димеров с фрагментами ВТВТ [23] и гребнеобразных полимерных аналогов полидиметилсилоксана [31] исследованных ранее.

Нагревание образца приводит к смещению малоуглового рефлекса в большие углы вплоть до 70°C, при этом большеугловой рефлекс смещается в меньшие углы вследствие температурного расширения упаковки сегментов ВТВТ. Наблюдаемое уменьшение смектического параметра связано, вероятно, с разориентацией гибких алкильных фрагментов. При достижении

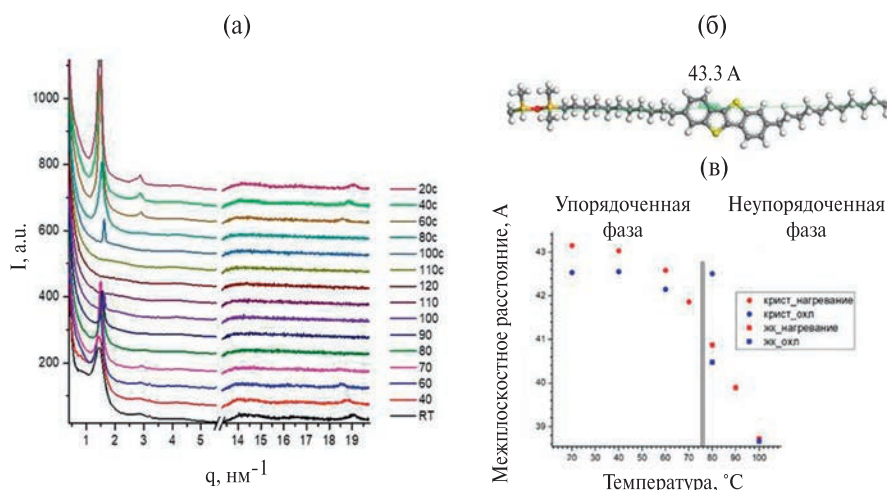


Рис. 6. Результаты рентгеноструктурного исследования полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$: (а) – кривые мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния при разных значениях температуры: нагревание от комнатной температуры до 120°C и последующего охлаждения (кривые сдвинуты по вертикали); (б) – молекулярная модель мономера $\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}$ в полностью выпрямленной конформации (отмечена полная длина); (в) – зависимость межплоскостного расстояния от температуры: 1 и 2 – кристаллическое и ЖК-нагревание, 2 и 4 – кристаллическое и ЖК-охлаждение соответственно.

температуры 70°C большеугловой максимум исчезает, что соответствует разупорядочению упаковки фрагментов ВТВТ и согласуется с данными ДСК. В то же время, малоугловой рефлекс продолжает смещаться в большие углы, так как новая неупорядоченная смектическая фаза обладает значительной отрицательной величиной линейного температурного расширения. Поскольку параметр этой фазы заметно меньше выпрямленной длины мономера, можно предположить появление наклонной структуры смектика типа С наряду со свернутой конформацией алифатических фрагментов. Альтернативным объяснением может служить модель структуры с перекрыванием концевых групп. Изотропизация, сопровождающаяся исчезновением всех брэгговских пиков, наблюдается около 100°C.

Охлаждение приводит к восстановлению дифракционной картины, причем уже при 80°C можно разделить малоугловой рефлекс на две составляющие: одна с межплоскостным d_1 40.5 Å, относящаяся к неупорядоченной фазе SmC, и вторая d_2 42.5 Å, относящаяся к упорядоченной фазе SmE (рис. 5в). Дальнейшее охлаждение не меняет смектический параметр, однако способствует совершенствованию структуры, что проявляется в появлении второго порядка при $q = 2.9 \text{ нм}^{-1}$ и уменьшении полуширины рефлекса вследствие увеличения размера когерентного домена, большеугловой рефлекс также восстанавливается.

Таким образом, для полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$ наблюдаются два типа упорядочения: при комнатной температуре упорядоченный смектик SmE с упаковкой фрагментов ВТВТ и высокотемпературный неупорядоченный смектик SmC, причем температура перехода соответствует переходу на термограмме с теплотой ~3 Дж/г. Сравнение с другими соединениями, содержащими фрагменты ВТВТ обнаруживает их сравнительно слабую степень упорядочения в образце $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$. Для близких по структуре заместителей в димерах зафиксирована теплота перехода с потерей порядка и плавлением упаковки ВТВТ при 35–60 Дж/г, а теплота изотропизации смектика А в диапазоне 14–20 Дж/г. Данное обстоятельство согласуется с невысокой интенсивностью и большой полушириной большеуглового рефлекса. Тем не менее линейная экстраполяция зависимости смектического параметра от длины заместителей в работе [22] до значения в 11 атомов углерода приводит к обнаруженному значению смектического параметра для мономера в выпрямленной конформации, что косвенно подтверждает предложенный тип упаковки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе разработана и осуществлена синтетическая стратегия получения нового карбосилан-силоксанового полимера с фрагментами [1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена в основной цепи. Схема синтеза основана на реакциях ацилирования по Фриделю–Крафтсу с последующим восстановлением кето-групп, а целевой полимер $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$ был получен с использованием реакции гидросилилирования. После очистки методом препаративной ГПХ целевой полимер показал следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_w = 19.1 \times 10^3$, $M_n = 7.1 \times 10^3$, $D = 2.69$. Все новые соединения были получены с высокими и средними выходами, а их чистота и молекулярное строение подтверждены методами аналитической ГПХ, спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и элементного анализа. Проведенное исследование фазового поведения полученного полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$ методами ДСК, ПОМ и РСА показало, что в полимере наблюдается обратимый переход из упорядоченной фазы SmE в неупорядоченную SmC с последующей изотропизацией. Исследование термических свойств методом ТГА выявило высокую термическую и термоокислительную стабильность полученного полимера. Методом РСА установлено существование смектического упорядочения и ВТВТ кристаллической упаковки в образце, которая плавится при температуре ~70°C. Молекулярное строение полимера диктуется упаковкой жестких фрагментов ВТВТ. Переход в неупорядоченную смектическую фазу связан с разориентацией алкильных групп, однако степень упорядочения невысока в сравнении с силоксановыми димерами диалкил-ВТВТ аналогичного химического строения. Разработанный подход к получению кремнийорганических полимеров с фрагментами ВТВТ в основной цепи открывает перспективы получения новых функциональных полимерных материалов для органических полевых транзисторов.

Работа выполнена в рамках Госзадания (тема FFSM-2024-0003) на оборудовании Центра коллективного пользования “Центр исследования полимеров”.

Авторы выражают благодарность П.В. Дмитрикову за проведение исследований полученного полимера методом ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bronstein H., Nielsen C.B., Schroeder B.C., McCulloch I. // Nat. Rev. Chem. 2020. V. 4. P. 66.

2. Wong M.Y., Zysman-Colman E. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1605444.
3. Ma S., Zhang H., Feng K., Guo X. // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. P. e202200222.
4. Mei J., Diao Y., Appleton A. L., Fang L., Bao Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 6724.
5. Wang Y., Zhang J., Zhang S., Huang J. // *Polym. Int.* 2021. V. 70. P. 414.
6. Шапошник П.А., Запуниди С.А., Шестаков М.В., Агина Е.В., Пономаренко С.А. // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 12. С. 1483.
7. Can A., Facchetti A., Usta H. // *J. Mater. Chem. C.* 2022. V. 10. P. 8496.
8. Andringa A.-M., Spijckman M.-J., Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., van Hal P.A., Setayesh S., Willard N.P., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Blom P.W.M., de Leeuw D.M. // *Org. Electron.* 2010. V. 11. P. 895.
9. Wang J., Jiang C. // *Org. Electron.* 2015. V. 16. P. 164.
10. Cao Y., Steigerwald M.L., Nuckolls C., Guo X. // *Adv. Matter.* 2009. V. 22. P. 20.
11. Saengchairat N., Tran T., Chua C.-K. // *Virtual Phys. Prototyp.* 2016. V. 12. P. 1.
12. Lim J.A., Lee W.H., Lee H.S., Lee J.H., Park Y.D., Cho K. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 229.
13. Basaran O.A., Gao H.J., Bhat P.P. // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2013. V. 45. P. 85.
14. Li L., Lin Q., Tang M., Duncan A.J. E., Ke C. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 10768.
15. Yuan Y., Giri G., Ayzner A.L., Zoombelt A.P., Mannsfeld S.C.B., Chen J., Nordlund D., Toney M.F., Huang J., Bao Z. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3005.
16. Paterson A.F., Treat N.D., Zhang W., Fei Z., Wyatt-Moon G., Faber H., Vourlias G., Patsalas P.A., Solomeshch O., Tessler N., Heeney M., Anthopoulos T.D. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 7791.
17. Paterson A.F., Lin Y.-H., Mottram A.D., Fei Z., Niazi M.R., Kirmani A.R., Amassian A., Solomeshch O., Tessler N., Heeney M., Anthopoulos T.D. // *Adv. Electron. Mater.* 2018. V. 4. P. 1700464.
18. Borshchev O.V., Sizov A.S., Agina E.V., Bessonov A.A., Ponomarenko S.A. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 885.
19. Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 9649.
20. Takimiya K., Yamamoto T., Ebata H., Izawa T. // *Thin Solid Films.* 2014. V. 554. P. 13.
21. Takimiya K., Osaka I., Mori T., Nakano M. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. P. 1493.
22. Saito M., Osaka I., Miyazaki E., Takimiya K., Kuwabara H., Ikeda M. // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 2. P. 285.
23. Polinskaya M.S., Trul A.A., Borshchev O.V., Skorotetsky M.S., Gaidarzhi V.P., Toirov S.K., Anisimov D.S., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // *J. Mater. Chem. C.* 2023. V. 11. P. 1937.
24. Гудкова И.О., Сорокина Е.А., Заборин Е.А., Полинская М.С., Борщев О.В., Пономаренко С.А. // *Журн. орг. хим.* 2024 (в печати).
25. Guan Y.-S., Qiao J., Liang Y., Bisoyi H.K., Wang C., Xu W., Zhu D., Li Q. // *Light Sci. Appl.* 2022. V. 11. P. 236.
26. Bisoyi H.K., Li Q. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 4887.
27. Cholakova D., Denkov N. // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2019. V. 269. P. 7.
28. Saito K., Miyazawa T., Fujiwara A., Hishida M., Saitoh H., Massalska-Arodz M., Yamamura Y. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 114902.
29. Jasiurkowska M., Budziak A., Massalska-Arodz C.M., Urban S. // *Liquid Cryst.* 2008. V. 35. P. 513.
30. Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 15732.
31. Zaborin E.A., Borshchev O.V., Skorotetskii M.S., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Polinskaya M.S., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // *Polymer Science B.* 2022. V. 64. № 6. P. 841.

УДК 541(49+64):542.952

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ТОТ СЛУЧАЙ, КОГДА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ СИНТЕЗА ВЛИЯЕТ НА СВОЙСТВА

© 2024 г. П. А. Фетин^{а,*}, А. Е. Минов^а, И. М. Зорин^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет.

Институт химии 199034

Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

*e-mail: p.fetin@spbu.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята в печать 06.05.2024 г.

Рассмотрены возможности целенаправленного получения интерполиэлектродитных комплексов с упорядоченной надмолекулярной структурой — полимеризация в составе полиэлектролит-коллоидных комплексов различного состава, прямое смешение полиэлектролитов в растворе, реакция полиэлектролитов на межфазных границах. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния продемонстрированы различия в структуре интерполиэлектродитных комплексов, обусловленные синтезом. Показаны способы синтеза дисперсий интерполиэлектродитных комплексов с контролируемым радиусом частиц, особенности стабильности таких дисперсий к диссоциации на индивидуальные компоненты, а также некоторые практические аспекты их применения с лабораторным тестированием потенциала.

DOI: 10.31857/S2308114724010095, EDN: MFPNIE

Изучение продуктов взаимодействия противоположно заряженных коллоидных частиц (в основном это природные полимеры с низкой плотностью заряда) началось еще в начале XX века [1]. Ученые наблюдали фазовое разделение в растворе при приближении к изоэлектрическим условиям. До настоящего времени для продуктов взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов использовали различную нomenclатуру. В случае комплекса, полученного на основе синтетических полиэлектролитов, обычно используют термин “интерполиэлектродитный комплекс” (ИПЭК) [2].

Впервые синтез ИПЭК был осуществлен в 1949 году R. Fuoss и H. Sadek [3] по реакции между полиакрилатом натрия и поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромидом. Авторы установили, что при низком соотношении заряженных мономерных звеньев ($\phi = n(\text{полиэлектролит-1})/n(\text{полиэлектролит-2})$, $\phi < 0.1$) образуется стабильная коллоидная дисперсия, которая претерпевает фазовое разделение лишь при приближении к стехиометрическому составу ($\phi = 1$). Исследование надосадочного раствора позволило предположить, что осадок сформирован из пар противоположно заряженных мономерных звеньев

полиэлектролитов, а движущей силой образования ИПЭК являлось высвобождение низкомолекулярных противоионов исходных полиэлектролитов, т.е. увеличение энтропии системы.

Позже в 1961 году с помощью калориметрических измерений A.S. Michaels с соавторами [4] подтвердили это предположение количественно для другой пары полиэлектролитов (поливинилбензилтриметиламмоний хлорид и полистиролсульфонат натрия). Было установлено, что образование ИПЭК протекает в основном без изменения энтальпии системы. Осадок комплекса являлся метастабильным продуктом полиэлектролитного взаимодействия, стехиометрия осадка (1 : 1) была обусловлена геометрической комплементарностью заряженных групп полиэлектролитов.

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И КЛАССИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

На данный момент движущей силой образования ИПЭК общепринято считать увеличение энтропии системы [1, 5]. Вывод A.S. Michaels об

изоэнтальпическом взаимодействии полиэлектролитов подтвердился и для других систем [6, 7], однако в особых случаях гидрофобные взаимодействия, а также водородное связывание и ван-дер-ваальсовы силы могут оказывать влияние на комплексообразование [8]. Следует отметить, что в отличие от полиэлектролит-коллоидных комплексов, ИПЭК в конденсированном состоянии практически нерастворимы в большинстве растворителей. Осадки ИПЭК лишь незначительно набухают за счет наличия дефектов связывания (мономерные звенья полиэлектролитов, не участвующие в комплексообразовании) [9]. Нулевое изменение энтальпии при образовании ИПЭК указывает на возможное отсутствие в структуре комплекса дальнего порядка [5]. Этот факт находит подтверждение в литературе. Для большинства ИПЭК характерны лишь зачатки лестничной структуры, в основном же комплекс аморфный, для его структуры в литературе часто применяется термин “яичница-болтуня” (scrambled eggs) [8].

В некоторых работах сообщается о стабилизации синтетическим полиэлектролитом вторичной структуры полипептидов при образовании ИПЭК [10]. В этом плане особенно интересна работа [11], авторы которой утверждают, что конформация поли(L-глутаминовой кислоты) в комплексе зависит от структуры полиоснования. В комплексе с поливиниламином сохраняется конформация α -спирали, в случае использования поли(N,N-диметиламиноэтилмеркаптана) наблюдается разрушение вторичной структуры поликислоты.

Формирование ИПЭК представляет собой процесс ионной самосборки, который может быть реализован так же, как и синтез полиэлектролит-коллоидных комплексов — смешением растворов полимерных компонентов. Традиционным растворителем для синтеза ИПЭК является водно-солевой раствор [1], что, по всей видимости, обусловлено низкой растворимостью полиэлектролитов в других растворителях. Только в работе [12] авторы сообщили о синтезе ИПЭК в хлороформе: в этом случае полиэлектролиты реагировали в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса (ПЭКК), и осадок ИПЭК образовывался за счет высвобождения ПАВ — противоионов.

Известны и другие способы получения ИПЭК, например с помощью темплатной полимеризации ионных мономеров на противоположно заряженных полимерных матрицах [13]. Данным способом можно добиться полимеризации мономеров, которые без полимера-матрицы полимеризации не подвергаются. Взаимодействие растущей полимерной цепи с матрицей

смещает полимеризационно-деполимеризационное равновесие в сторону образования полимера [9]. Так, D. Ganeva с соавторами пытались получить ИПЭК, обладающий упорядоченной структурой, полимеризацией ионных ПАВ в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса [14, 15]. Авторы ожидали, что упорядоченная ламеллярная структура ПЭКК в конденсированном состоянии сохранится. Однако при радиационной полимеризации из-за низкой подвижности ПАВ в пленках ИПЭК, полимеризация проходила только при высоких дозах облучения, приводящих к химической деструкции пленки. Лишь использование реакции полиприсоединения в пленках ПЭКК, набухших в нонандитиоле, позволило получить ИПЭК обладающий ламеллярной структурой [14].

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Особый интерес представляет случай интерполиэлектролитного комплекса, образованного полимерами сложной архитектуры. Подходящим примером таких полиэлектролитов могут служить полимерные ионные ПАВ. Под этим термином заложена целая серия полимерных объектов [16]. В настоящей публикации под полимерными ПАВ мы понимаем гребнеобразные полиэлектролиты, получающиеся полимеризацией поверхностно-активных мономеров с полимеризуемой группой в гидрофобном хвосте [17, 18]. Для создания интерполиэлектролитных комплексов из таких полимеров можно использовать как минимум три синтетических подхода формально приводящих к ИПЭК одного и того же брутто-состава. Ниже показана схема синтеза интерполиэлектролитных комплексов на основе поверхностно-активного мономера 11-акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромида (AUTA-Br) [19] (схема 1):

Осадки интерполиэлектролитных комплексов могли быть получены смешением растворов предварительно синтезированных полиэлектролитов, а также полимеризацией мономерного компонента в присутствии второго полимерного компонента комплекса. Во всех трех случаях интерполиэлектролитный комплекс был образован за счет ионных связей сульфогрупп rAMPS-Na и триметиламмонийной группы rAUTA-Br . Осадки комплексов, полученных смешением растворов полиэлектролитов, обладали элементами гексагональной упаковки согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния $q_1 : q_2 : q_3 = 1 : 2^{0,5} : 4^{0,5}$ [21] (рис. 1а).

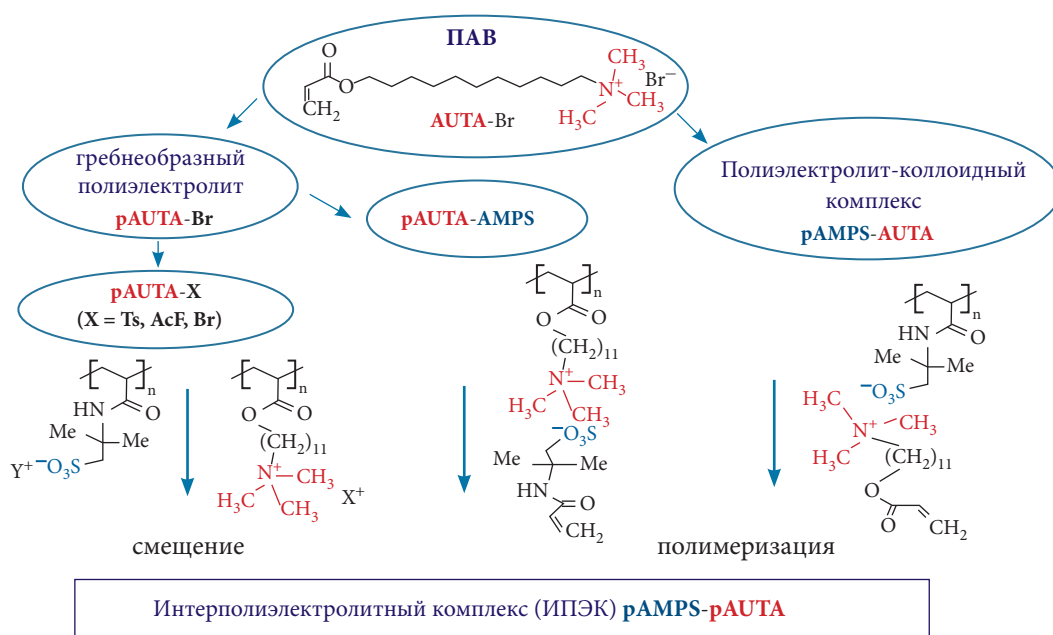


Схема 1.

Было выдвинуто предположение, что формирование осадка ИПЭК происходит при кинетическом контроле интерполиэлектrolитной реакции и наличие гексагональной упорядоченности — это следствие исходной самоорганизации гребнеобразного полиэлектrolита в растворе. Известно, что концентрированные растворы низкомолекулярных ПАВ способны образовывать гексагональные, ламеллярные и иные

фазы [22]. Полимерные ПАВ за счет ковалентного связывания амфифильных мономерных звеньев в полимерную цепь, по всей видимости, способны к этому и в разбавленных растворах. Косвенно это нашло достоверное подтверждение в работе [20], где самоупорядоченность гребнеобразного полиэлектrolита pAUTA-Br в виде пленок подверглась детальному анализу. Оказалось, что замещая бромид анион на противоион

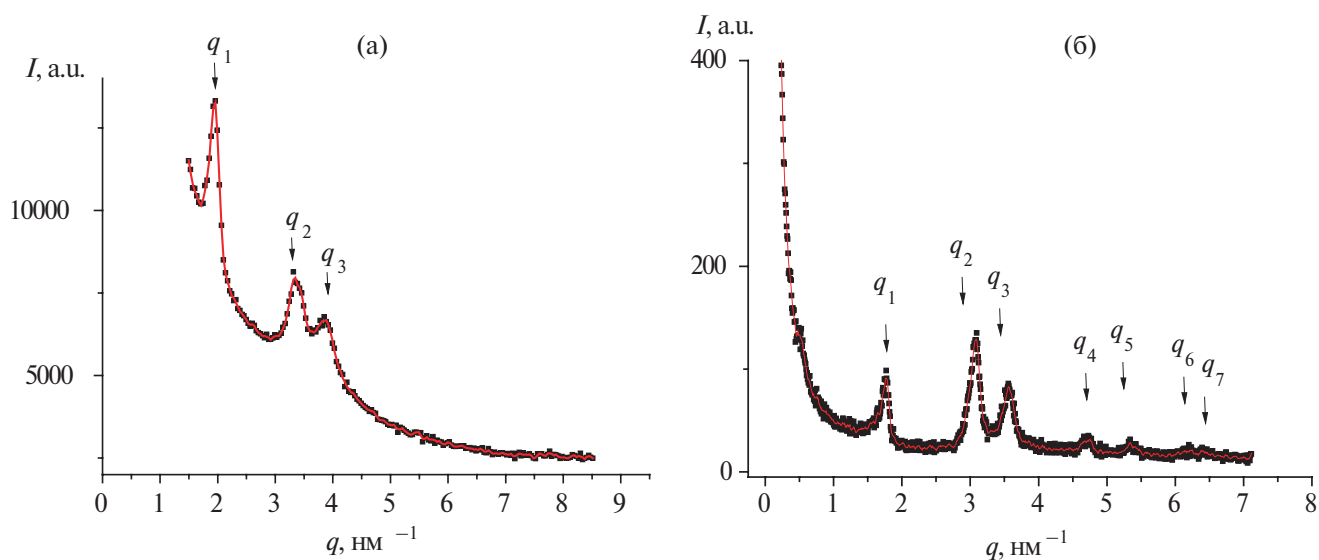


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от волнового вектора для ИПЭК состава pAMPS-pAUTA, полученного смещением полиэлектrolитов в этаноле (а), и пленки гребнеобразного полиэлектrolита pAUTA-C4 (C4 — бутират), отлитой из раствора в метаноле (б) [20].

алифатических кислот (ацетат, бутират) можно было получать пленки этого полимера с выраженной гексагональной упаковкой $q_1 : q_2 : q_3 : q_4 : q_5 = 1 : 2^{0.5} : 4^{0.5} : 7^{0.5} : 9^{0.5} : 12^{0.5}$ [21] (рис. 1б).

Использование гексаноат противоиона приводило к разрушению упорядоченности, дальнейшее увеличение длины гидрофобного хвоста противоиона вызывало образование ламеллярной упаковки этого полиэлектролита [20]. Способы получения ИПЭК на основе полимеризации (см. схему выше) должны приводить к осадкам с большей долей ионных связей между макромолекулами полиэлектролитов. Судя по анализу дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния [19], осадок ИПЭК содержит домены с гексагональной упорядоченностью, при этом объемная доля упорядоченных фрагментов сопоставима с таковой в комплексах, полученных смешением растворов полимеров. Кажется, что осадки ИПЭК на основе этих двух полиэлектролитов всегда должны обладать некой гексагональной упорядоченностью. Однако если разрушить предварительную ассоциацию гребнеобразного полиэлектролита в растворе, то осадок такого ИПЭК должен иметь элементы с другой структурой или упорядоченность будет отсутствовать вовсе (структура классического ослета).

Так, авторы работы [19] предлагают осуществить интерполиэлектролитную реакцию на межфазной границе хлороформ-вода. Гребнеобразный полиэлектролит рАУТА с противоионом толуолсульфонат при этом был растворен

в воде (хлороформ для него является плохим растворителем). Анионный полиэлектролит рАМПС (в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса с додециламином) был растворен в хлороформе (для этого полимера вода служила плохим растворителем). Интенсивное перемешивание такой смеси приводило к моментальному формированию стехиометрического осадка ИПЭК. В растворе оставалась низкомолекулярная соль — толуолсульфонат додециламмония в стехиометрическом составе. Полученный в межфазных условиях ИПЭК имел кубическую упаковку согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния $q_1 : q_2 : q_3 : q_4 : q_5 = 1 : (4/3)^{0.5} : (8/3)^{0.5} : (11/3)^{0.5} : (12/3)^{0.5} : (16/3)^{0.5}$ [21] (рис. 2). Очевидно, что на межфазной границе вода-хлороформ, где, видимо, и происходила интерполиэлектролитная реакция, были созданы термодинамически плохие условия для каждого из полимеров, и гексагональная ориентация гребнеобразного полиэлектролита разрушалась.

Таким образом, утверждение об отсутствии упорядоченности в осадках ИПЭК является не всегда верным, и использование полиэлектролитов сложной архитектуры может приводить к формированию осадков ИПЭК с фрагментами гексагональной и кубической упаковки. Данная упорядоченность в совокупности с отсутствием растворимости в водно-солевых растворах умеренной ионной силы делает осадки ИПЭК перспективными для получения различных

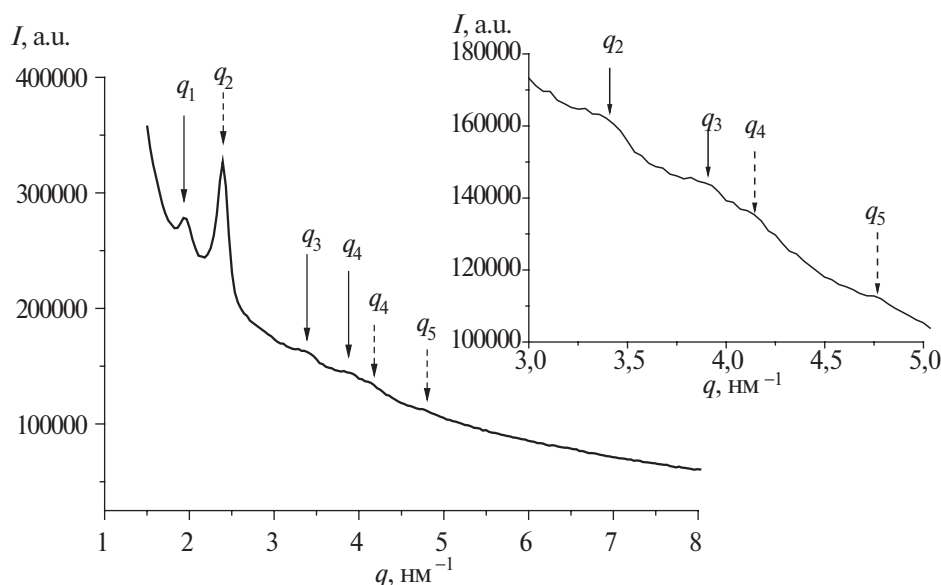


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от волнового вектора для рАМПС-рАУТА, полученного в гетерогенных условиях на межфазной границе вода-хлороформ из рАУТА-Тс и рАМПС-ДДА. На вставке — увеличенный фрагмент.

мембран для препаративного разделения жидкостей и газов или для создания сенсорных устройств.

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

Большое внимание исследователей было уделено изучению дисперсий интерполиэлектродитных комплексов. В работе [23] А.В. Zezin с сотрудниками показали, что только в случае нестехиометрических комплексов ($\varphi < 1$) возможно образование дисперсий ИПЭК, когда избыточный полиэлектролит (лиофилизирующий компонент) имеет большую по сравнению со вторым (олигомерным) компонентом степень полимеризации. В ином случае, образуется ИПЭК стехиометрического состава ($\varphi = 1$), который выделяется в форме осадка. Под величиной φ в этих рассуждениях обычно принято определять отношение числа заряженных звеньев первого и второго полиэлектролита. К подобному выводу также пришел Е. Tsuchida [24], исследуя другие полиэлектролитные объекты. V.A. Kabanov с сотрудниками [25] установил, что нестехиометрические ИПЭК по своему поведению в растворе напоминают блок-сополимеры, построенные из гидрофобных блоков (фрагменты ИПЭК, образованные ионными связями между полимерами), и гидрофильных блоков (фрагменты ИПЭК, образованные “свободными” участками лиофилизирующего полиэлектролита). Поэтому для ИПЭК можно определять молекулярную массу обычными методами исследования полимеров. Подобный анализ позволил установить, что нестехиометрические ИПЭК склонны к агрегатообразованию в растворе при увеличении количества гидрофобных блоков. Для большого числа полимерных систем (pAA-Na и 5,6-ионенбромид, pDMAEMA и полифосфат (PP), pMAA-Na и pVP-Br) было показано, что при увеличении соотношения заряженных мономерных звеньев (увеличении концентрации олигомерного компонента) наблюдается агрегирование ИПЭК, частицы комплекса состоят из нескольких макромолекул лиофилизирующих полиэлектролитов [26]. При уменьшении φ , вызванного увеличением концентрации лиофилизирующего компонента, агрегаты разрушаются.

Большинство исследователей наблюдало фазовое разделение в дисперсиях ИПЭК при малых значениях φ ($\varphi \ll 1$) в случае увеличения ионной силы раствора [5, 27]. Обычно в современных работах это явление связывают с агрегацией первоначально сформированных нестехиометрических частиц ИПЭК в крупные конгломераты,

что вызывает фазовое разделение. Однако возможно и другое объяснение. Увеличение ионной силы приводит к быстрому диспропорционированию ИПЭК на комплекс стехиометрического состава ($\varphi = 1$) и нестехиометрического ($\varphi < 1$), также возможно высвобождение несвязанного полиэлектролита, взятого в избытке; образование стехиометрического ИПЭК приводит к фазовому разделению. В работе [28] V.A. Kabanov с сотрудниками полностью доказали это предположение на примере pAA и полиэтиленimina. Замена части ионных связей в ИПЭК на ковалентные – амидные, позволила исключить миграцию олигомерного полиэлектролита (полиэтиленimina) в полученном “сшитом ИПЭК”. Комплекс был стабилен при увеличении концентрации низкомолекулярного электролита вплоть до концентрации, при которой несшитый ИПЭК полностью диссоциирует на составляющие компоненты. Авторы были убеждены, что нестехиометрический ИПЭК может существовать только в растворе, а наличие фазового разделения в дисперсии ИПЭК – достаточный критерий для образования стехиометрического комплекса [23]. В теоретической работе [29] было исследовано поведение нестехиометрических ИПЭК в дисперсии в зависимости от ионной силы раствора и степени полимеризации, а также теоретически обосновано наличие фазового разделения при увеличении концентрации NaCl в таких системах. Теоретическое описание формирования ионных комплексов достаточно хорошо представлено в литературе с помощью относительно простых моделей ионного взаимодействия, а также моделей, учитывающих и некие специфические аспекты в образовании ИПЭК [30, 31].

Увеличение концентрации низкомолекулярного полиэлектролита может оказывать и более сложное влияние на устойчивость дисперсий ИПЭК. Было показано, что в зависимости от порядка прибавления полимерных компонентов ионная сила может как уменьшать устойчивость ИПЭК, так и практически не оказывать никакого влияния. Авторы работы [5] объясняют это явление различным распределением противоионов в двойном электрическом слое ИПЭК. Хлорид анион сильнее связан с положительно заряженной частицей ИПЭК, чем катион натрия с отрицательно заряженной.

Следует отметить, что при больших значениях ионной силы раствора (концентрация соли больше 1 моль/л) дисперсия ИПЭК полностью диссоциирует на индивидуальные компоненты за счет экранирования электростатических взаимодействий [32].

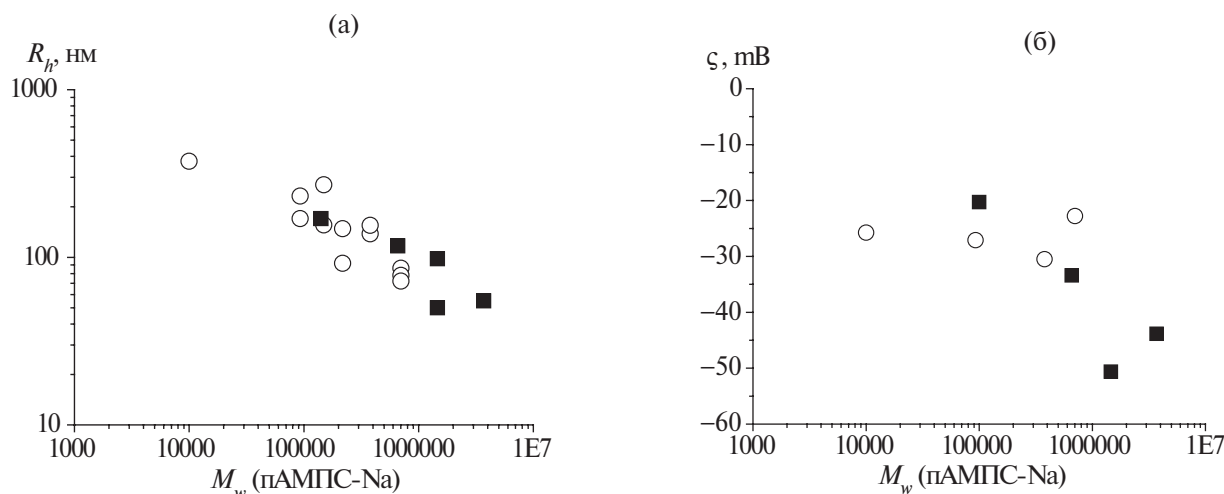


Рис. 3. Зависимости гидродинамического радиуса R_h ассоциатов частиц ИПЭК (а) и ζ -потенциала дисперсии (б) от молекулярной массы исходного полиэлектролита M_w (рАМПС-На). Частицы ИПЭК получены полимеризацией молекул АУТА⁺: 1 – фракции рАМПС-На ($D < 1.4$), 2 – дисперсные образцы рАМПС-На ($D > 2.5$). Каждая точка на графике – отдельный синтез.

Из изложенного выше может показаться, что практически невозможно получить дисперсию нестехиометрического ИПЭК в случае, когда лиофилизующий и олигомерный компонент имеют близкую степень полимеризации. Данный тезис абсолютно верен при получении дисперсий ИПЭК методом смешения, однако использование полиэлектролитов более сложной архитектуры или применение не совсем классических способов синтеза ИПЭК позволяют увидеть немного отличающиеся результаты. Методом полимеризации мономера АУТА в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса с анионным полиэлектролитом рАМПС удается получить стабильные дисперсии ИПЭК с контролируемым гидродинамическим радиусом [33, 34] (рис. 3).

Очевидно, что в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса рАМПС-АУТА в воде подвижность и способность миграции молекул мономера от одной внутримолекулярной мицеллы к другой значительно ограничена, ведь помимо гидрофобных взаимодействий боковых хвостов АУТА молекулы объединены вместе ионными связями с макроанионом. Полимеризация в таких системах осуществляется при тщательной дегазации раствора, после синтеза изначально прозрачный раствор становится опалесцирующим. Стабилизирует такую частицу анионный полиэлектролит рАМПС. При низкой молекулярной массе стабилизирующего полиэлектролита частицы ИПЭК склонны к агрегации и обладают низкой стабильностью. Используя узкодисперсные фракции анионного полиэлектролита рАМПС, авторы работы показали, что с

ростом молекулярной массы рАМПС гидродинамический радиус частиц ИПЭК уменьшается (рис. 3).

Одной из особенностей метода динамического рассеяния света является его низкая чувствительность к частицам малых размеров, если в системе присутствуют крупные частицы. Приведенные на рис. 4 гидродинамические радиусы соответствуют ассоциатам частиц ИПЭК, полученных полимеризацией. Склонность к ассоциации возрастает с уменьшением молекулярной массы лиофилизующего полиэлектролита. Метод АСМ позволяет визуализировать и маленькие частицы ИПЭК, не подверженные ассоциации (рис. 4, точки 1). Стоит учитывать, что здесь представлены частицы ИПЭК, сорбированные на слюду, и их радиус может не соответствовать гидродинамическому радиусу частиц в растворе. Видно, что ассоциаты ИПЭК (точки 2) имеют кластерную структуру и состоят из отдельных частиц ИПЭК.

Гидродинамический радиус частиц ИПЭК, полученных полимеризацией, оказывается чувствительным к изменению ионной силы раствора, как и свойственно классическим частицам ИПЭК (рис. 5). Анализ подобных графиков удобно проводить, выделив три концентрационные области согласно устойчивости дисперсии в течение 24 ч:

- Начальная область. $0 < C_{\text{NaCl}} < C_1$ – дисперсия ИПЭК устойчива, через 24 ч гидродинамический радиус частиц ИПЭК не изменяется.
- Переходная область. $C_1 < C_{\text{NaCl}} < C_2$ – дисперсия ИПЭК претерпевает фазовое разделение

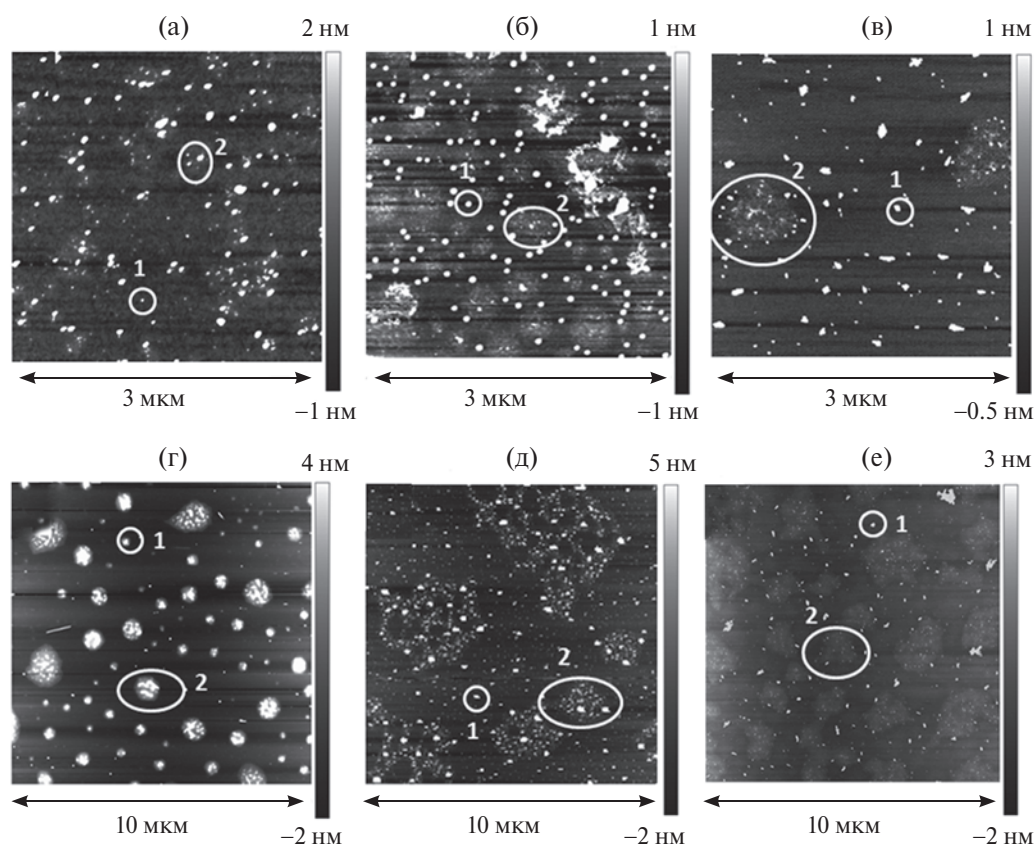


Рис. 4. АСМ-изображения дисперсий ИПЭК рАМПС-рАУТА на слюде. Низкомолекулярные соли удалены диализом. M_w ($\bar{D}$) исходного полиэлектролита рАМПС-Na: (а) – 3800×10^3 (3.0), (б) – 1460×10^3 (3.6), (в) – 702×10^3 (1.4), (г) – 660×10^3 (4.4), (д) – 379×10^3 (1.4), (е) – 149×10^3 (1.3).

с образованием осадка, через 24 ч в растворе не обнаружено каких-либо объектов, интенсивность светорассеяния сравнима с интенсивностью рассеяния от растворителя.

• Конечная область. $C_{\text{NaCl}} > C_2$ – фазовое разделение с образованием осадка отсутствует, в растворе наличие частиц с гидродинамическим радиусом 15 нм. Значения критической

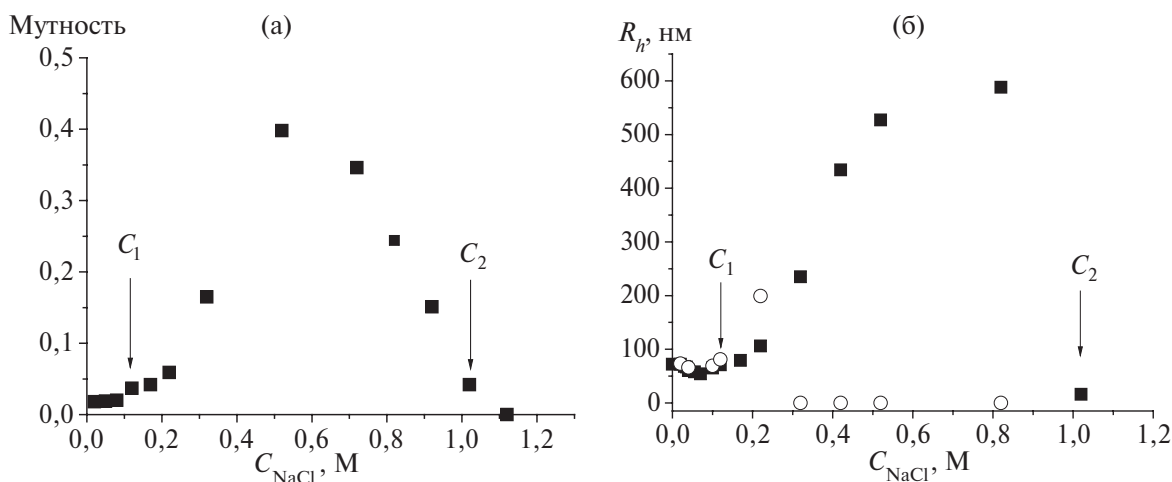


Рис. 5. Зависимости мутности дисперсий рАМПС-рАУТА (а) и гидродинамического радиуса (б) от концентрации добавленной соли M_w (рАМПС-Na) = 702×10^3 , $\bar{D} = 1.3$. Измерение выполнено через 20 мин (1) и 24 ч (2) после приготовления дисперсии.

концентрации C_1 и C_2 для дисперсий ИПЭК, полученных на основе рАМPS ($M_w = 702 \times 10^3$), равны 0.12 и 1.0 моль/л соответственно.

В начальной области в зависимости от молекулярной массы лиофилизующего полиэлектролита наблюдается незначительное изменение гидродинамического радиуса частиц ИПЭК, вызванное в основном коллапсом стабилизирующих частицу свободных от взаимодействия с рАУТА⁺ звеньев анионного полиэлектролита. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl (выше C_1) вызывает перестройку ассоциатов ИПЭК за счет ослабления ионных взаимодействий, комплекс диспропорционирует с образованием стехиометричного ИПЭК, который выпадает в осадок через 24 ч. При концентрации NaCl больше, чем C_2 прослеживается экранирование взаимодействий между звеньями поликатиона и полианиона, и ИПЭК полностью разрушается, в растворе остаются частицы с гидродинамическим радиусом 15–20 нм, соответствующие единичным макромолекулам в конформации Гауссов клубок.

Таким образом, дисперсии ИПЭК, полученные полимеризацией молекул АУТА⁺ в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса, по устойчивости к увеличению концентрации NaCl напоминают поведение частиц нестехиометричных дисперсий ИПЭК [29].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В начале 90-х годов XX века в научной литературе впервые появился термин полиэлектролитные мультислои — объекты, синтезируемые послойным осаждением противоположно заряженных полиэлектролитов [35]. Используя метод послойной сборки, можно получать ИПЭК со слоистой структурой заданной толщины с определенными функциональными свойствами [36]. Полученные послойной сборкой наноструктурированные ИПЭК могут быть использованы в качестве мембран для пермеации, нанофильтрации, а также материалов для топливных элементов [37]. ИПЭК обладают большой водопроницаемостью, что позволяет применять послойную сборку ИПЭК на стенках имплантированных кровеносных сосудов при лечении атеросклероза [38]. Недавно было показано, что полиэлектролитные мультислои способны к молекулярному распознаванию [39, 40]. В настоящее время материалы на основе ИПЭК нашли применение в конструировании систем для доставки лекарственных средств [41]. Образование комплексов полиэлектролитов с

биомолекулами, такими как ДНК и РНК, может быть использовано для невирусной трансфекции генов в клетку [42, 43]. В литературе имеются сообщения о встраивании в стабильную структуру ИПЭК селективных белков (трипсин, α -химотрипсин [44]) и других биологически-активных молекул (пенициллин [45]) при помощи химической и физической иммобилизации. Авторы сообщают об отсутствии потери активности использованных соединений в структуре ИПЭК.

Одно из применений ИПЭК основано на способности этих объектов к фазовому разделению в концентрированных солевых растворах при разбавлении. Такие ИПЭК характеризуют как безопасные для окружающей среды связующие для почвы и песка, а также их применяли для предотвращения распространения радионуклидов (в результате эрозии почв зараженных участков водой и ветром) во время Чернобыльской аварии [9, 46].

ТЕСТИРОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ОБЕСПЫЛИВАНИИ ГРУНТОВЫХ ДОРОГ

Способность ИПЭК предотвращать эрозию почв не потеряла своей актуальности и в настоящее время. Рецептуры на основе ИПЭК могут быть использованы для борьбы с пылью на грунтовой дороге. В настоящей работе решено было сравнить их эффективность со стандартными реагентами для обеспыливания. Обычно обеспыливание грунтовых дорог основано на относительно простой химии. Для этих целей применяют водный раствор хлорида кальция. За счет образования кристаллогидрата хлористый кальций связывает воду и мешает ей испаряться в знойный день, частицы грунта остаются увлажненными, и грунтовая дорога не пылит. Только, к сожалению, после дождя такую дорогу необходимо заново обрабатывать реагентом. Использование интерполиэлектролитных комплексов для решения этой проблемы могло бы улучшить современные рецептуры.

Для демонстрации преимуществ ИПЭК в сравнении с рецептурами на основе хлористого кальция провели следующий модельный эксперимент. Для анализа отобрали грунт в Ленинградской области (тер. Порзолово) и обезвожили его до постоянной массы. Полученный образец грунта обработали водой (10 мл), водным раствором хлористого кальция (10 мл, $C = 55$ г/л), раствором полиакрилата натрия (рАА-Na, $M_w = 50.7 \times 10^3$; “Акремон D-1 Оргполимерсинтез” [47]) и полидиалилдиметиламмоний хлоридом (pDADMAC, технический) в 0.5 моль/л NaCl

Таблица 1. Результаты модельного эксперимента по обеспыливанию грунта в лабораторных условиях

Образец	Масса обдува, г		Потеря массы, %
	до	после	
Вода	30.34	18.28	39.8
	31.21	17.83	42.9
	30.94	20.03	35.3
	30.78	16.46	46.5
CaCl ₂ № 1	33.57	29.15	13.2
	30.82	26.99	12.4
ИПЭК	34.50	33.32	3.4
	32.41	30.53	5.8
	34.27	33.06	3.5
	31.69	29.94	5.5

Примечание. Образцы вода – повторение эксперимента при обработке грунта водой; CaCl₂ – обработка грунта раствором хлорида кальция; ИПЭК – обработка грунта раствором рАА-Na и рDADMAC в 0.5 моль/л NaCl.

($V = 10$ мл, $C_{\text{pAA-Na}} = 20$ г/л, $C_{\text{pDADMAC}} = 35$ г/л). Для этих полиэлектролитов подобной концентрации NaCl достаточно для предотвращения образования осадка ИПЭК при их смешении. Далее грунт сушили в течение 24 ч при комнатной температуре. После чего высушенные образцы почвы обрабатывали 15 мл воды (для имитации природных осадков), сушили еще 24 ч, а затем подвергали обдуву из фена в идентичных условиях в течение 2 мин. Данные потери массы грунта сведены в табл. 1. Результаты свидетельствуют, что на основе ИПЭК можно получать эффективные (согласно лабораторным экспериментам) рецептуры для обеспыливания грунтовых дорог, снижая частоту обработки дорожного полотна.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработки, направленные на поиск новых способов получения соединений на основе ИПЭК, расширяющих диапазон полезных свойств, а также область их применения, до сих пор актуальны.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 21-73-10132.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pergushov D.V., Müller A.H.E., Schacher F.H. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 6888.
2. Zezin A.B., Izumrudov V.A., Kabanov V.A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 249.

3. Fuoss R., Sadek H. // Science. 1949. V. 110. № 2865. P. 552.
4. Michaels A.S., Miekka R.G., Michaels A.S., Miekka R.G. // Phys. Chem. 1961. V. 65. № 10. P. 1765.
5. Požar J., Kovačević D. // Soft Matter. 2014. V. 10. № 34. P. 6530.
6. Bharadwaj S., Montazeri R., Haynie D.T. // Langmuir. 2006. V. 22. № 14. P. 6093.
7. Feng X., Leduc M., Pelton R. // Coll. Surf. A. 2008. V. 317. № 1–3. P. 535.
8. Pergushov D.V., Muller A.H.E., Schacher F.H. // Chem. Soc. Rev. The Royal Soc. Chem. 2012. V. 41. № 21. P. 6888.
9. Kabanov V.A. // Usp. Khim. 2005. V. 74. № 1. P. 3.
10. Rogacheva V.B., Zezin A.B., Kargin V.A. // Biophysics (Oxf). 1970. V. 15. № 3. P. 389.
11. Aleksina O.L., Zezin A.B., Papisov I.M. // Biophysics (Oxf). 1973. V. 18. № 5. P. 788.
12. Penott-Chang E.K., Pergushov D.V., Zezin A.V., Muller A.H.E. // Langmuir. 2010. V. 26. № 11. P. 7813.
13. Kabanov V.A., Kargina O.V., Petrovskaya V.A. // Polymer Science A. 1971. V. 13. № 2. P. 394.
14. Ganeva D., Faul C.F.J., Gotz C., Sanderson R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 8. P. 2862.
15. Dreja M., Lennartz W. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3528.
16. Raffa P., Wever D.A.Z., Picchioni F., Broekhuis A.A. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8504.
17. Shi H., Zhao Y., Dong X., Zhou Y., Wang D. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 5. P. 2075.
18. Zorin I.M., Zorina N.A., Fetin P.A. // Polymer Science C. 2022. V. 64. № 2. P. 123.
19. Fetin P.A., Zorin I.M., Mechtaeva E.V., Voeiko D.A., Zorina N.A., Gavrilova D.A., Bilibin A.Yu. // Eur. Polym. J. 2019. V. 116. № 2. P. 562.
20. Fetin P.A., Brevnov O.N., Kadnikov M.V., Fetina V.I., Bilibin A.Yu., Zorin I.M. // Eur. Polym. J. 2021. V. 152. № 4. P. 110468.
21. Hamley I.W., Castelletto V. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 9. P. 909.
22. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. New Jersey: Wiley, 2004.
23. Zezin A.B., Kasaikin V.A., Kabanov N.M., Kharenko O.A., Kabanov V.A. // Polymer Science A. 1984. V. 26. № 7. P. 1702.
24. Tsuchida E., Abe K., Honma M. // Macromolecules. 1968. V. 9. P. 112.
25. Kabanov V.A., Papisov I.M. // Polymer Science A. 1979. V. 21. № 2. P. 261.
26. Kharenko O.A., Izumrudov V.A., Kharenko A.V., Kasaikin V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Polymer Science A. 1980. V. 22. № 1. P. 227.
27. Etrych T., Leclercq L., Boustta M., Vert M. // Eur. J. Pharm. Sci. 2005. V. 25. № 2–3. P. 281.

28. Rogacheva V.B., Ryzhikov S.V., Shcnors T.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Polymer Science A*. 1984. V. 26. № 11. P. 2708.
29. Machinskaya A.E., Leclercq L., Boustta M., Vert M., Vasilevskaya V.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2016. V. 54. № 17. P. 1717.
30. Overbeek J.T., Voorn M.J. // *J. Cell. Physiol. Suppl.* 1957. V. 49. № Suppl 1. P. 7.
31. Oskolkov N.N., Potemkin I.I. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 10. P. 3648.
32. Rogacheva V.B., Ryzhikov S.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Polymer Science A*. 1984. V. 26. № 8. P. 1872.
33. Tsvetkov N.V., Fetin P.A., Lezov A.A., Gubarev A.S., Lezova A.A., Zorin I.M., Bilibin A.Yu. // *Coll. Polym. Sci.* 2018. V. 296. № 2. P. 285.
34. Tsvetkov N.V., Fetin P.A., Lezov A.A., Gubarev A.S., Achmadeeva L.I., Lezova A.A., Zorin I.M., Bilibin A.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 211. P. 239.
35. Decher G., Hong J.D., Schmitt J. // *Thin Solid Films*. 1992. V. 210–211. № PART 2. P. 831.
36. Gelissen A.P.H., Schmid A.J., Plamper F.A., Pergushov D.V., Richtering W. // *Polymer*. 2014. V. 55. № 8. P. 1991.
37. Zhao Q., An Q.F., Ji Y., Qian J., Gao C. // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 379. № 1–2. P. 19.
38. Kerdjoudj H., Berthelemy N., Boulmedais F., Stoltz J.-F., Menu P., Voegel J.C. // *Rev. Soc. Chem.* 2010. V. 6. № 16. P. 3722.
39. Harada A., Kataoka K. // *Science*. 1999. V. 283. № 5398. P. 65.
40. Izumrudov V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1991. V. 60. № 7. P. 792.
41. Lee Y., Kataoka K. // *Soft Matter*. 2009. V. 5. № 20–21. P. 3810.
42. Bronich T.K., Nguyen H.K., Eisenberg A., Kabanov A.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 35. P. 8339.
43. Katayose S., Kataoka K. // *Bioconjug. Chem.* 1997. V. 8. № 5. P. 702.
44. Dautzenberg H., Karibyants N., Zuitsev S.Y. // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. V. 18. № 2. P. 175.
45. Margolin A.L., Izumrudov V.A., Svedas V.K., Beregin I.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Biochim. Biophys. Acta – Proteins Proteomics*. 1981. V. 660. № 2. P. 359.
46. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Yaroslavov A.A., Topchiev D.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1991. V. 60. № 3. P. 288.
47. Mechtaeva E.V., Zorin I.M., Gavrilova D.A., Fetin P.A., Zorina N.A., Bilibin A.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 293. P. 111418.

УДК 541.64:532.77

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НЕИОНОГЕННЫХ И КАТИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЛКОКСИОЛИГО(ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)МЕТАКРИЛАТОВ И ДОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА НА ИХ СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ

© 2024 г. Д. М. Каморин^{a,b,*}, О. А. Казанцев^a, А. С. Симагин^{a,b}, Д. В. Орехов^a,
М. В. Савинова^a, И. Р. Арифуллин^a, А. П. Сивохин^a

^aНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
603155 Нижний Новгород, ул. Минина, 24

^bНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

*e-mail: d.kamorin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята в печать 11.07.2024 г.

Исследованы свойства в воде, органических растворителях, двухфазных системах вода–углеводород и водно-солевой раствор–углеводород для неионогенных и катионных молекулярных щеток – сополимеров метокси- или высших *n*-алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов с додецилметакрилатом и терполимеров, содержащих дополнительно катионные звенья *N*-метакрилоиламинопропил-*N,N*-диметил-*N*-пропиламмоний бромида. Определено влияние состава молекулярных щеток и расчетных значений их гидрофильно-гидрофобного баланса, полярности растворителей и температуры на растворимость полимеров, мицеллообразование (значения критической концентрации мицеллообразования, размеры макромолекулярных ассоциатов), условия фазовых переходов и межфазную активность. Комплекс свойств представленных молекулярных щеток позволяет включить их в ряд потенциальных полимерных мицеллярных наноконтейнеров для контролируемой доставки лекарственных веществ в организм.¹

DOI: 10.31857/S2308114724010109, EDN: MFPGYZ

ВВЕДЕНИЕ

Гомо- и сополимеры метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (МОЭГМ) на протяжении уже 20–30 лет оказываются в сфере повышенного внимания исследователей, поскольку такие полимеры проявляют интересные и перспективные с практической точки зрения свойства – высокую способность к самоорганизации и связыванию с гидрофобными наночастицами или низкомолекулярными органическими веществами, термочувствительные свойства в водных или спиртовых растворах, биосовместимость, биоразлагаемость и другие [1–5]. Благодаря наличию в макромолекулах многочисленных коротких боковых цепей, такие полимеры имеют конфигурацию, напоминающую цилиндрическую щетку, из-за чего в зарубежной литературе их часто называют “bottlebrush polymer” [6–8].

Амфифильные и другие свойства (со)полимеров МОЭГМ, синтезируемых методом “прививка через”, легко регулируются изменением длины олигоэтиленгликолевых (ОЭГ) блоков и их содержания в макромолекулах, варьированием строения и содержания гидрофобных звеньев и архитектуры полимеров [9–12]. В частности, наиболее популярным способом регулирования температуры обратимых фазовых переходов в водных растворах является введение в боковые цепочки высших *n*-алкильных групп путем использования в качестве сомономеров высших *n*-алкилметакрилатов [13–16] или высших *n*-алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (ВАОЭГМ) [17–19]. Разнообразие разрабатываемых полимеров на основе МОЭГМ (а в последние годы – ВАОЭГМ) обусловлено высокой полимеризационной активностью этих макромономеров (близкой к активности высших *n*-алкилметакрилатов [18, 20]) как при реализации классической неконтролируемой радикальной полимеризации, так и при использовании разных методов контролируемой полимеризации [21–23].

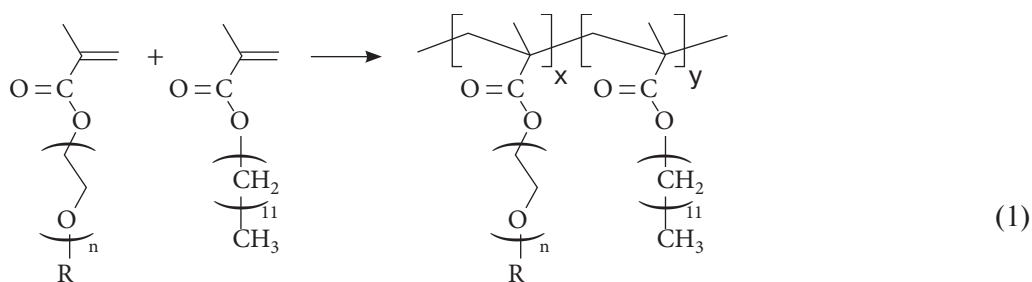
¹ Дополнительные материалы доступны по DOI статьи: 10.31857/S2308114724010109.

Особый интерес вызывает возможность применения ОЭГ-содержащих полиметакриловых молекулярных щеток в качестве мицеллярных наноконтейнеров для контролируемой доставки в организм токсичных и имеющих низкую биодоступность лекарственных веществ [24–26]. Это связано с тем, что у (со)полимеров ОЭГ-метакрилатов по сравнению с другими синтетическими полимерами имеются хорошие возможности для формирования требуемого комплекса характеристик. Не случайно в последние 10–15 лет опубликованы многочисленные труды, в которых представлены исследования физико-химических и биологических свойств систем, включающих ОЭГ-содержащие полиметакриловые молекулярные щетки и лекарственные вещества или их модели [27–32]. Введение дополнительных звеньев с различными функциональными группами (аминными, сульфокислотными, карбоксильными, амидными, оксипропильными, аммониевыми и т.д.) позволяет существенно увеличить возможности варьирования физико-химических свойств рассматриваемых молекулярных щеток, придать им бактерицидные свойства, усилить взаимодействие с заданными лекарственными веществами [33–38].

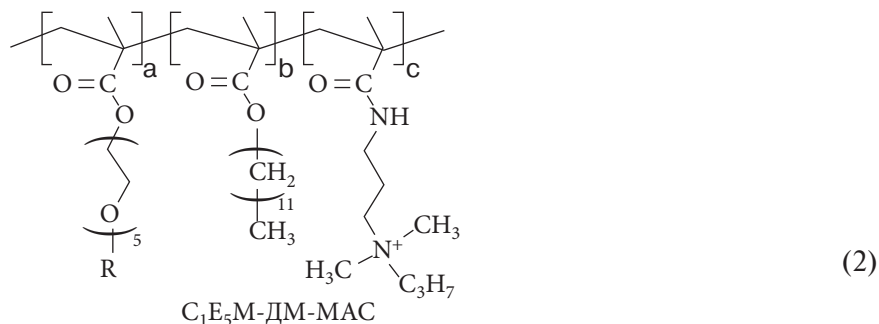
Для контролируемой доставки лекарственных веществ в организм в полимерных мицеллярных наноконтейнерах важны такие свойства полимеров, как растворимость в воде, водно-солевых растворах и липидах, условия формирования и размеры мицелл, проницаемость макромолекул через мембранные липофильные слои, температура обратимых фазовых переходов и другие. Несмотря на большое

многообразие исследуемых полимеров и систем на их основе, в настоящее время практически отсутствуют работы, системно рассматривающие влияние состава сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов на их свойства в водных или органических растворах, в системах вода–неполярный растворитель и водно-солевой раствор–неполярный растворитель. Это касается и наиболее часто изучаемых полимеров, синтезируемых на основе МОЭГМ, ВАОЭГМ и высших *n*-алкилметакрилатов. Важно, что указанные двухфазные системы растворителей можно рассматривать как простейшие модели, позволяющие оценить поведение полимеров в организме — их диффузию между водными (внутриклеточными и межклеточными — кровью и другими) и липидными фазами.

Цель данной работы — изучение влияния строения неионогенных и катионных полиметакриловых молекулярных щеток, содержащих в боковых цепочках ОЭГ- и высшие *n*-алкильные блоки разной длины и взаиморасположения, на их свойства в водных, водно-солевых растворах, органических растворителях и двухфазных водно-углеводородных системах. Ниже приведена реакция синтеза неионогенных молекулярных щеток методом “прививка через” радикальной сополимеризацией МОЭГМ или ВАОЭГМ с *n*-додецилметакрилатом (ДМ) (1), а также представлена структура аммонийсодержащих полимеров, полученных аналогичным методом, т.е. радикальной терполимеризацией МОЭГМ, ДМ и мономерной аммониевой соли (МАС) — *N*-метакрилоиламинопропил-*N,N*-диметил-*N*-пропиламмоний бромид (2):



$n = 5, 7, 11$; $R = \text{CH}_3$ (серия I)
 $n = 3, 6, 9$; $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (серия II)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры

В настоящей работе использовали *n*-додецил-метакрилат и *N*-(диметиламинопропил)метакриламид (ДМАПМА) фирмы “Sigma Aldrich”. Исходные ОЭГ-содержащие макромономеры синтезировали по методике работы [39] этерификацией метакриловой кислоты соответствующими спиртами, содержащими ОЭГ-блоки, производства Общества с ограниченной ответственностью “Завод синтанолов” (Россия) или синтезированными по методикам, описанным в той же работе. Синтез МАС проводили в реакторе с мешалкой путем алкилирования ДМАПМА бромистым пропилом (квалификация х.ч.) в ДМФА (квалификация ч.д.а.) при 60°C в течение 5 ч. Определенная методом газовой хроматографии конверсия ДМАПМА составила 85.2%. Продукт высаживали в этилацетате. Структуру МАС подтверждали спектром ЯМР ¹H в растворителе CDCl₃, δ м.д.: т. 7.86, J = 8 (1H, NH), м. 5.28–5.31 (2H, =CH₂), м. 3.61–3.69 (2H, –NHCH₂CH₂–), м. 3.30–3.45 (4H, –CH₂NCH₃), с. 3.23 (6H, –CH₂NCH₃), м. 2.05–2.15 (2H, –NHCH₂CH₂–), м. 1.90–1.95 (3H, =C–CH₃), м. 1.68–1.80 (2H, NCH₂CH₃), т. 0.96, J = 8 (3H, NCH₂CH₃).

Синтез молекулярных щеток

Синтез неионогенных молекулярных щеток осуществляли радикальной полимеризацией в неконтролируемом (метод А) [18] или

контролируемом режиме по механизму обратимого присоединения–фрагментации (ОПЦ-полимеризация; метод Б) [23].

Синтез катионных полимеров проводили в режиме ОПЦ-полимеризации (метод В) в реакторе с обратным холодильником, мешалкой и продувкой смеси азотом в среде ДМФА при температуре 70°C при суммарной концентрации мономеров 30 мас. %. В качестве инициатора использовали 2,2'-азобисизобутиронитрил, агентом обратной передачи цепи служила 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил-пентановая кислота. После синтеза реакционные смеси дилизировали против воды или этанола, полимеры высаживали в холодный гексан из раствора в толуоле.

Составы и характеристики сополимеров МОЭГМ–ДМ и МОЭГМ–ДМ–МАС представлены в табл. 1, сополимеров ВАОЭГМ–ДМ – в табл. 2. В таблицах в обозначениях полимеров приведены состав их звеньев и мольная доля каждого из звеньев. В обозначениях звеньев МОЭГМ или ВАОЭГМ слева показано число атомов углерода в концевом алкильном радикале, затем количество оксиэтильных звеньев, буква М соответствует метакриловому фрагменту в исходном макромономере. Соотношение C₁E₅M : ДМ : МАС = 60 : 30 : 10 означает, что терполимер содержит 60 мол. % звеньев МОЭГМ (в котором блок ОЭГ состоит из пяти оксиэтильных звеньев), 10 мол. % звеньев ДМ и 15 мол. % звеньев МАС. Необходимо также отметить, что в составе исходных макромономеров и их звеньев в полимерах представлено среднее содержание оксиэтильных звеньев в

Таблица 1. Характеристики синтезированных сополимеров МОЭГМ (M₁), ДМ (M₂) и терполимеров МОЭГМ–ДМ–МАС (серия I)

№, п/п	M ₁	M ₁ : M ₂ (мол. доля)	M _n × 10 ⁻³	M _w × 10 ⁻³	P	Температура фазовых переходов	Гидрофильно-липофильный баланс
1	C ₁ E ₅ M	100 : 0 ^B	27.5	56.0	2.0	64.0	8.99
2	C ₁ E ₅ M	85 : 15 ^A	21.4	43.6	2.0	51.4	8.09
3	C ₁ E ₅ M	67 : 33 ^A	16.5	36.5	2.2	38.0	6.96
4	C ₁ E ₇ M	17 : 83 ^A	24.0	57.5	2.4	не растворим	3.72
5	C ₁ E ₁₁ M	100 : 0 ^A	9.2	14.6	1.6	>90.0	11.26
6	C ₁ E ₁₁ M	50 : 50 ^A	2.4	3.6	1.5	79.5	7.06
7	C ₁ E ₁₁ M	40 : 60 ^A	2.2	5.4	2.4	62.6	6.15
8	C ₁ E ₁₁ M	30 : 70 ^A	2.5	6.1	2.5	45.0	5.22
9	C ₁ E ₁₁ M	25 : 75 ^A	9.5	13.2	1.4	не растворим	4.75
10	C ₁ E ₁₁ M	20 : 80 ^A	9.8	17.9	1.8	не растворим	4.27
11*	C ₁ E ₅ M	63 : 31 : 5 ^B	3.4	4.1	1.2	44.0	–
12*	C ₁ E ₅ M	60 : 30 : 10 ^B	2.9	3.8	1.3	47.0	–

Примечание. Индексами А, Б, В обозначен используемый метод полимеризации.

*Состав полимера C₁E₅M–ДМ–МАС.

Таблица 2. Характеристики синтезированных по методу А сополимеров ВАОЭГМ (M_1) и ДМ (M_2) (серия II)

№, п/п	АОЭГМ	$M_1 : M_2$ (мол. доля)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	P	Гидрофильно- липофильный баланс
1	$C_{12}E_3M$	20 : 80	42.2	184.9	4.4	2.50
2	$C_{12}E_3M$	70 : 30	39.7	196.6	4.9	2.91
3	$C_{12}E_6M$	70 : 30	12.0	17.0	1.4	3.88
4	$C_{12}E_6M$	50 : 50	19.0	30.0	1.6	3.60
5	$C_{12}E_6M$	30 : 70	18.6	29.9	1.6	3.20
6	$C_{12}E_6M$	20 : 80	42.0	116.0	2.8	2.95
7	$C_{12}E_9M$	70 : 30	48.7	55.3	1.1	4.73
8	$C_{12}E_9M$	20 : 80	13.0	18.0	1.4	3.42
9	–	0 : 100*	38.3	168.9	4.4	2.28

*Гомополимер ДМ.

ОЭГ-фрагментах, а также преобладающая концевая *n*-алкильная группа в звеньях ВАОЭГМ.

Методы определения состава, молекулярно-массовых характеристик молекулярных щеток и их поведения в растворах

Состав полученных сополимеров устанавливали двумя независимыми методами: на основе данных по количеству не вступивших в полимеризацию исходных мономеров, а также с помощью спектроскопии ЯМР 1H . При проведении сополимеризации выявляли динамику изменения концентрации всех сомономеров, что позволяло построить кинетические кривые и вычислить состав сополимеров при любых конверсиях. Содержание ДМ в реакционных смесях определяли методом газовой хроматографии на приборе “Хромос ГХ-1000” (Россия) с использованием капиллярной колонки “VB-1” (0.32 мм × 30 м, температура испарителя и детектора 250°C). Содержание МОЭГМ и МАС в реакционных смесях находили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе “Хромос ЖХ-301” (Россия), оснащенный спектрофотометрическим детектором и колонкой “Cosmosil 5C18-MS-II” (4.6 × 250 мм), элюент – смесь фосфатного буфера (рН 3) и водного раствора ацетонитрила (87 об. %) в объемном соотношении 1 : 1, расход 0.6 мл/мин ($T = 30^\circ C$). Концентрацию ВАОЭГМ в реакционных смесях определяли методом ВЭЖХ с помощью прибора “Shimadzu Prominence” (Япония), оснащенного рефрактометрическим и УФ-детекторами, с использованием соответственно колонки “Kromasil C18” 4.6 × 250 мм (элюент – ацетонитрил, расход 0.9 мл/мин, $T = 55^\circ C$) и колонки “Kromasil NH₂” 4.6 × 250 мм (элюент – циклогексан, расход 1.5 мл/мин, $T = 25^\circ C$). Адекватность метода подтверждали соответствием установленных

описанным способом значений составов сополимеров составам выделенных из реакционных смесей образцов полимеров, определенным методом спектроскопии ЯМР 1H . Данные анализы выполняли на приборе “Agilent DD2 NMR400 WB” (400 MHz) в дейтерохлороформе. Примеры спектров для неионогенного сополимера $C_{12}E_6M$ -ДМ и катионного сополимера C_1E_5M -ДМ-МАС представлены в дополнительных материалах (рис. 1д и 2д соответственно).

Молекулярно-массовые характеристики полимеров и их содержание в растворах оценивали методом эксклюзионной хроматографии с помощью прибора “Хромос ЖХ-301” с рефрактометрическим детектором “Waters 410” и двумя гель-проникающими колонками “Phenogel” 10E4A, 10E6A фирмы “Phenomenex”. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для расчета средних значений молекулярной массы полимеров применяли калибровку по полистирольным стандартам.

Растворимость полимеров при 25°C в воде и органических растворителях устанавливали при концентрации 1 мас. % по методике [40]. Распределение полимеров в системах вода–углеводород или водно-солевой раствор–углеводород определяли при температуре 25°C. Полимеры растворяли в воде (0.03 мас. %), затем добавляли без перемешивания равный объем углеводородной фазы. Смесей выдерживали в течение одних–двух суток до достижения постоянных значений концентрации компонентов в фазах, после чего содержание полимеров в фазах находили методом эксклюзионной хроматографии.

Коэффициенты распределения полимеров P в системе вода–гексан (об. соотношение 1 : 1, $T = 25^\circ C$) определяли по формуле

$$P = C_w / C_h,$$

где C_w и C_h — равновесное содержание полимера в воде и гексане соответственно.

Межфазное натяжение для полимеров на границе раздела водной фазы и толуола устанавливали сталагмометрическим методом [41] при 25°C и различных значениях концентрации полимеров. Измерение межфазного натяжения осуществляли с использованием капилляра из нержавеющей стали диаметром 0.7 мм.

Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) молекулярных щеток в водных растворах определяли по “перелому” на зависимости отношения интенсивностей эмиссии света на двух полосах испускания I_1 и I_3 в пирен-содержащих растворах полимеров (доп. материалы, рис. 3д), полученных с помощью спектрофлуориметра “RF-6000 — Shimadzu” (Япония), методика их измерений описана в работе [23]. Значения ККМ в органических растворителях находили методом статического рассеяния света по “перелому” зависимости средней интенсивности рассеяния света от концентрации полимера (доп. материалы, примеры показаны на рис. 4). Для этого использовали установку фотонной корреляционной спектроскопии “Photocor Complex” (Россия). Длина волны лазера анализатора составляла 654 нм, угол рассеяния света 90°, температура проведения анализа 25°C. При тех же параметрах работы прибора методом динамического рассеяния света определяли гидродинамические радиусы полимерных частиц. Обработку автокорреляционной функции выполняли с помощью программного обеспечения “DynaLS”.

Температуру фазовых переходов полимеров при различных значениях концентрации в воде и водно-солевых растворах (0.1 моль/л NaCl) устанавливали турбидиметрическим методом на фотоколориметре “КФК-2МП” при длине волны 540 нм и скорости нагревания 0.3 град/мин. В качестве температуры фазовых переходов принимали максимум первой производной s -образной зависимости светопропускания от температуры [23].

Параметр гидрофильно-липофильного баланса исследованных сополимеров (ГЛБ) рассчитывали на основе значений баланса соответствующих сомономеров по методике, описанной в дополнительных материалах. Значения ГЛБ мономеров вычисляли по методу групповых чисел Дэвиса [42] (доп. материалы, табл. 1д).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость синтезированных амфифильных неионогенных молекулярных щеток

в растворителях разной полярности зависит от соотношения гидрофильной и гидрофобной компоненты в боковых цепочках макромолекул. Количественно это может быть отражено в расчетном показателе ГЛБ, который представлен для всех полимеров в табл. 1 и 2. Показанные в табл. 1 сополимеры МОЭГМ-ДМ и катионные молекулярные щетки (серия I), имеющие ГЛБ более пяти, растворяются в воде, ДМФА, ацетонитриле, ацетоне, этаноле, изопропиловом спирте, n -октаноле, ТГФ, этилацетате, хлороформе и толуоле, не растворяются в гексане и других алканах. Синтезированные более гидрофобные полимеры серии I растворимы в алканах, ацетоне, ацетонитриле. Представленные в табл. 2 сополимеры типа ВАОЭГМ-ДМ (серия II) имеют ГЛБ менее пяти, растворяются в таких малополярных растворителях, как алканы, толуол, ТГФ, диоксан и n -октанол; в ацетоне они растворимы при ГЛБ 3.6 и более.

Было рассмотрено влияние состава синтезированных полимеров на их свойства в воде, органических растворителях и водно-углеводородных двухфазных системах. Известно [17, 23], что амфифильные водорастворимые сополимеры МОЭГМ и высших n -алкилметакрилатов в водных растворах формируют мицеллы, содержащие гидрофобные ядра (образованы гидрофобной основной макромолекулярной цепочкой и n -алкильными группами звеньев алкилметакрилатов) и гидрофильные оболочки (образованы ОЭГ-цепочками). На рис. 1 видно, что такие полимеры имеют низкие значения ККМ, и эти значения можно легко изменять в нужную сторону варьированием соотношения звеньев гидрофильного и гидрофобного сомономеров.

В случае использования в качестве исходного макромономера $C_{12}E_{11}M$, имеющего длинную ОЭГ-цепочку, повышение содержания его звеньев с 30 до 50 мол. % приводит к увеличению ККМ более чем в 2 раза (рис. 1а). Значения ККМ являются концентрацией формирования полимерных мицелл, в более разбавленных растворах мицеллярный наноконтейнер для доставки лекарственных веществ не будет формироваться или распадется (если концентрация понизится ниже ККМ). Как показывают данные рис. 1б, значения ККМ коррелируются и со значениями расчетных ГЛБ, которые легко рассчитываются и могут быть использованы для предварительной оценки ККМ.

При нагревании водных растворов до определенных значений температуры большинство исследуемых молекулярных щеток теряют растворимость, а при охлаждении растворов ниже этих значений растворы вновь становятся гомогенными. Таким образом, в водных растворах такие

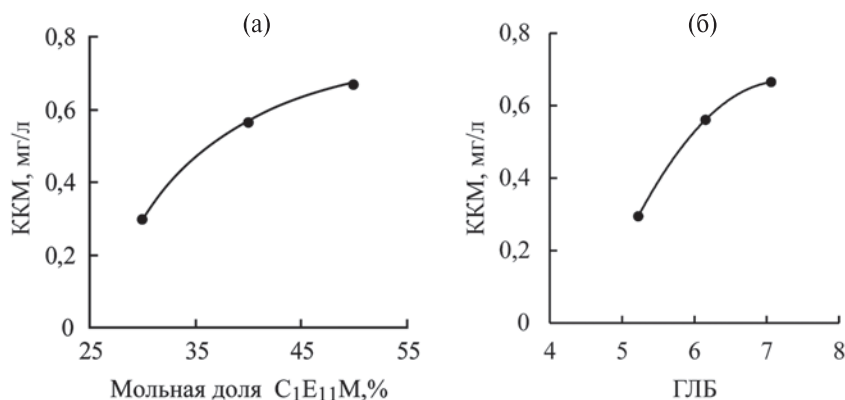


Рис. 1. Зависимость значений ККМ сополимеров $C_1E_{11}M$ -ДМ в водных растворах от содержания звеньев МОЭГМ (а) и расчетных значений ГЛБ этих сополимеров (б).

молекулярные щетки проявляют термочувствительные свойства по типу нижней критической температуры растворения. Если температурные фазовые переходы определяются при фиксированной концентрации, то правильнее рассуждать не о значении НКТР, а о температуре помутнения или температуре фазовых переходов.

Размер мицелл, образующихся в разбавленных водных растворах, связан со значениями температуры таких переходов. Если водорастворимая молекулярная щетка проявляет в воде термочувствительные свойства, то при приближении к температуре фазовых переходов происходит резкое увеличение размеров полимерных ассоциатов. На рис. 2 приведены данные динамического рассеяния света для разбавленного раствора термочувствительного сополимера

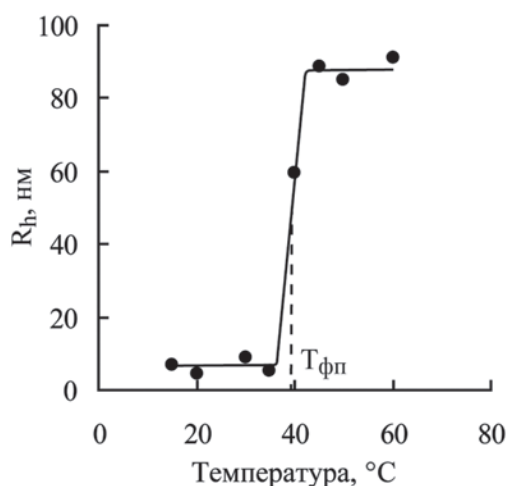


Рис. 2. Температурная зависимость гидродинамического радиуса макромолекулярных образований R_h сополимера C_1E_5M : ДМ с соотношением звеньев 67 : 33 в водных растворах (0.1 мас. %). $T_{фп}$ – температура фазовых переходов.

C_1E_5M : ДМ = 67 : 33. При температуре 15°–35°C агрегаты полимерных молекул имеют размер 5–10 нм. При дальнейшем же повышении температуры происходит скачкообразное повышение размера до 90 нм.

Более простым и надежным для определения значений температуры фазовых переходов является метод турбидиметрии, позволяющий точно контролировать температурный интервал от начала снижения светопропускания растворов полимеров до полного прекращения пропускания света. Примеры температурных кривых светопропускания представлены на рис. 3а. Здесь также прослеживается возможность регулируемой настройки значений температуры фазовых переходов путем изменения соотношения гидрофильных и гидрофобных блоков в макромолекулах. Следует отметить, что фазовые переходы в исследуемых системах обратимы, и при снижении температуры ниже критической полимер снова становится растворимым в воде.

Известно [43], что для многих термочувствительных полимеров повышение их концентрации в водных растворах приводит к заметному снижению температуры фазовых переходов. Причиной может быть усиление в концентрированных растворах контактов и взаимодействий между гидрофобными фрагментами макромолекул, что способствует укрупнению молекулярных образований вплоть до потери полимерами растворимости. Поэтому при повышенных значениях концентрации образование водонерастворимой фазы может происходить при меньшем нагревании. В табл. 2д дополнительных материалов представлены соответствующие данные для сополимера C_1E_5M : ДМ = 67 : 33. Они показывают снижение значений температуры фазовых переходов с 40.2°C (при концентрации полимера 0.1 мас. %) до 38.3°–38.6°C (при концентрации

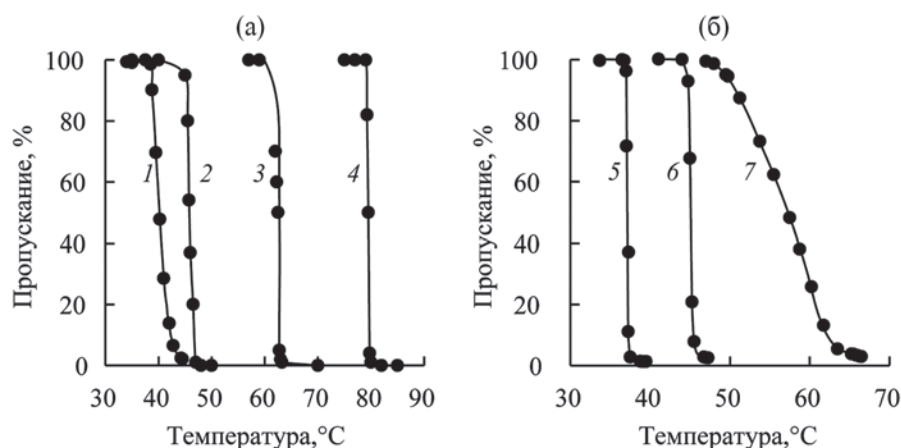


Рис. 3. Зависимости светопропускания от температуры: (а) – для водных растворов сополимеров C_1E_5M : ДМ с соотношением звеньев 67 : 33 (1) и $C_1E_{11}M$: ДМ с соотношением звеньев 50 : 50 (2), 40 : 60 (3), 30 : 70 (4); (б) – для водно-солевых растворов (0.1 моль/л NaCl) сополимеров C_1E_5M : ДМ : МАС с соотношением звеньев 67 : 33 : 0 (5), 60 : 30 : 10 (6), 53 : 27 : 20 (7). Концентрация полимеров 1.0 (1–3), 0.5 (4–6) и 0.1 мас. % (7).

0.25–1.0 мас. %). Можно отметить, что при одинаковой концентрации полимера (0.1 мас. %) найденное значение температуры фазовых переходов соответствует середине температурного интервала, при котором происходит резкое повышение размеров полимерных частиц (см. рис. 2). Практически совпадают и температурные интервалы зафиксированных изменений характеристик растворов (38°–44°C). При повышении концентрации полимеров до 0.25–1.0 мас. % “переходный” температурный интервал заметно сужается и составляет 1.0°–1.5°C.

Важным для практического использования неионогенных молекулярных щеток в качестве мицеллярных наноконтейнеров для доставки лекарственных веществ является лежащая гораздо ниже зависимость значений температуры фазовых переходов от концентрации в водно-солевых растворах, изотоничные плазме крови (доп. материалы, табл. 3д). При концентрации 0.1–1.0 мас. % температура фазовых переходов составляет 37.2°–37.7°C. Это указывает на преобладание в таких растворах внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий даже при повышенных значениях концентрации молекулярных щеток. Можно отметить, что отсутствие зависимости температуры фазовых переходов от концентрации было ранее описано и для определенных составов некоторых других термочувствительных полимеров [43]. В водно-солевых растворах “переходный” температурный интервал также был несколько шире в наиболее разбавленном растворе (0.1 мас. %) и составлял 2.5°C, в то время как при концентрации 0.25–1.0 мас. % ширина интервала составляла менее одного градуса (доп. материалы, рис. 4д).

В случае введения в неионогенные молекулярные щетки на основе C_1E_5M –ДМ (при сохранении их мольного соотношения 2 : 1) 5–20 мол. % звеньев МАС, содержащих гидрофильную четвертичную аммониевую группу, полимеры сохраняют способность к образованию мицелл в водных растворах. Однако значения ККМ при наибольшем содержании МАС заметно возрастают по сравнению с неионогенным базовым полимером и составляют 3.3–5.6 по сравнению с 0.3–0.8 мг/л. При этом размеры молекулярных образований снижаются с 5.0 до 1.7 нм. Это связано с отталкиванием положительных зарядов макромолекул, препятствующим их ассоциации.

При содержании звеньев МАС 5–10% наблюдается также повышение значений температуры фазовых переходов (рис. 3б, 4), а при их доле 15–20% происходит потеря термочувствительных свойств полимеров – молекулярные щетки остаются водорастворимыми вплоть до максимальных значений температуры нагревания. В водно-солевых растворах катионные терполимеры заметно увеличивают размеры молекулярных образований в разбавленных растворах (с 1.7–3.2 до 3.7–5.0 нм) и начинают проявлять термочувствительные свойства при 15–20% содержании звеньев МАС (см. рис. 3б). Это связано с повышением степени нейтрализации катионных зарядов в гидрофильных оболочках мицелл и снижением степени их отталкивания.

На рис. 5 показана зависимость температуры фазовых переходов исследуемых неионогенных молекулярных щеток от соотношения гидрофильных ОЭГ-блоков и гидрофобных *n*-додецильных блоков. Для каждого из сополимеров C_1E_5M –ДМ, C_1E_7M –ДМ и $C_1E_{11}M$ –ДМ зависимости

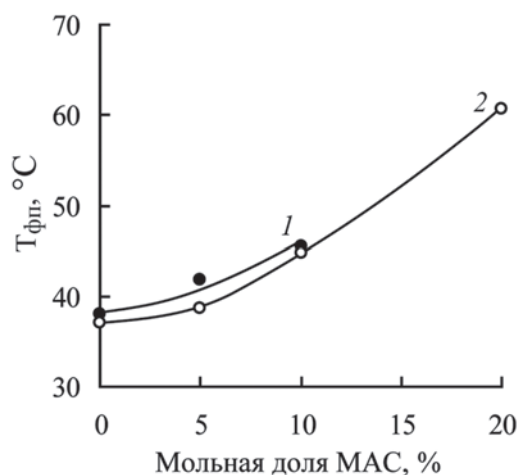


Рис. 4. Влияние введения звеньев МАС на значения температуры фазовых переходов сополимеров C_1E_5M : ДМ = 2 : 1 в водных (1) и водно-солевых (0.1 моль/л NaCl) растворах (2).

являются индивидуальными и близкими к линейным. Изменяя длину ОЭГ-блоков и соотношение сомономерных звеньев, можно с высокой степенью точности “настраивать” температуру фазовых переходов с получением значений, оптимальных для применения молекулярных щеток в качестве мицеллярных наноконтейнеров.

Исследуемые амфифильные молекулярные щетки с преобладающей гидрофобной компонентой (и растворимые благодаря этому в неполярных и малополярных растворителях), но содержащие достаточно выраженную гидрофильную компоненту, способны к образованию в малополярных средах “обращенных” мицелл,

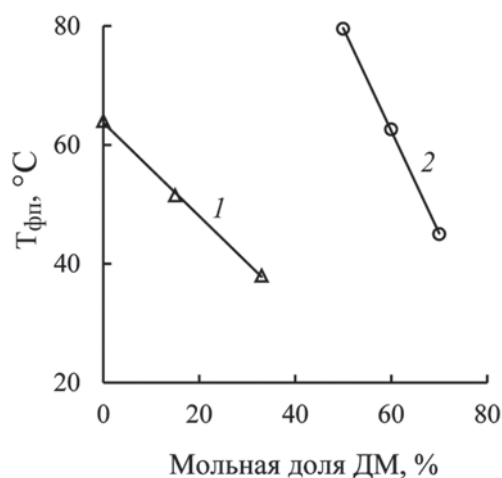


Рис. 5. Влияние содержания звеньев ДМ в неионогенных сополимерах C_1E_5M –ДМ (1) и $C_1E_{11}M$ –ДМ (2) на значения температуры фазовых переходов в водных растворах.

имеющих гидрофильное ядро и гидрофобную оболочку. Это подтвердили данные статического светорассеяния (рис. 6). Определение значений ККМ этим методом основано на резком увеличении рассеяния в растворах полимеров при достижении критической концентрации, когда образуемые агрегаты ввиду большего размера начинают интенсивнее рассеивать световой поток. Это отражается в виде переломов на зависимостях интенсивности светорассеяния от концентрации полимера.

При длине ОЭГ-цепочки в 6–9 звеньев в составе сополимера ВАОЭГМ и ДМ прослеживается такой перелом, что указывает на образование мицелл в растворах сополимера в гептане при концентрации выше 0.005 мас. % (рис. 6). Полученные в гептане зависимости не имели точек перегиба в случае гомополимера ДМ или сополимера ДМ : ВАОЭГМ = 20 : 80, содержащего очень короткую ОЭГ-цепочку (3 оксиэтильных звена). Для не имеющих достаточных движущих сил к мицеллообразованию гомополимеров ДМ или сополимеров ДМ с очень короткими

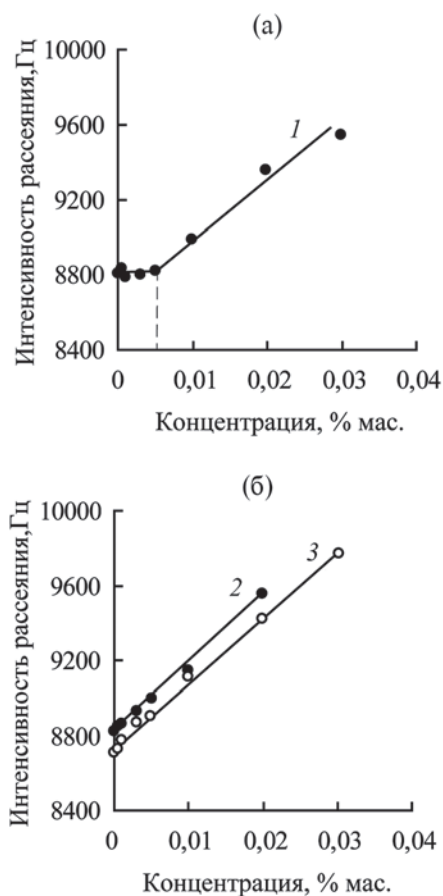


Рис. 6. Зависимости интенсивности рассеяния света от концентрации для сополимера $C_{12}E_9M$: ДМ = 20 : 80 (1), гомополимера ДМ (2) и сополимера $C_{12}E_3M$: ДМ = 20 : 80 (3) в гептане.

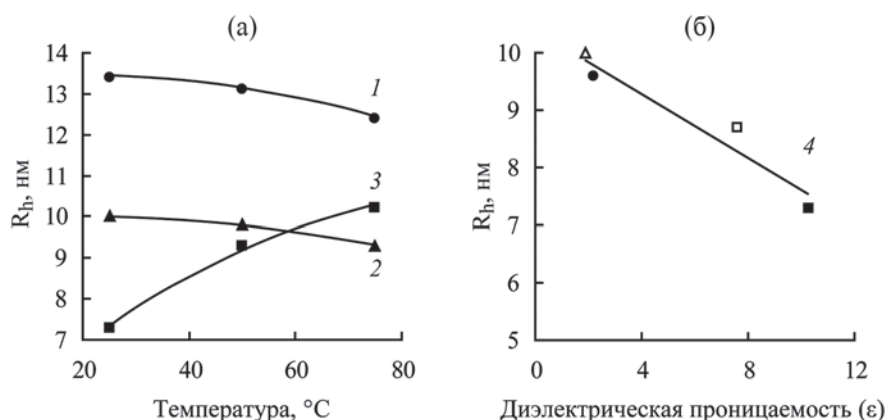


Рис. 7. Влияние температуры (а) и диэлектрической проницаемости органических растворителей ϵ (б) на гидродинамические размеры R_h мицелл сополимеров $C_{12}E_6M$: ДМ = 20 : 80 (1) и $C_{12}E_9M$: ДМ = 20 : 80 (2–4). Растворители: диоксан (1), гептан (2) и *n*-октано́л (3). Для кривой 4 использованы данные для указанных растворителей и ТГФ (25°C).

ОЭГ-цепочками, причиной роста рассеяния света является, вероятно, структурирование макромолекул за счет гидрофобной ассоциации боковых высших *n*-алкильных звеньев. Эффект такой ассоциации (за счет суммарного действия слабых связей между метиленовыми звеньями *n*-алкильных цепочек) наблюдался даже в растворах низкомолекулярных высших *n*-алкил(мет)акрилатов и описан ранее в серии работ под руководством Г.В. Королева [44, 45]. Для полимеров такая межмолекулярная ассоциация, вовлекающая все большую долю *n*-алкильных цепочек, при отсутствии препятствующих факторов может происходить уже при самых низких значениях концентрации, приводя к росту интенсивности рассеяния. Повышение амфифильности полимеров за счет введения в них длинных ОЭГ-цепочек может препятствовать такому гидрофобному ассоциированию вплоть до значений концентрации, при которых формируются мицеллы с гидрофильным ядром и гидрофобной ОЭГ-оболочкой.

Для сополимеров ВАОЭГМ–ДМА до 0.25–0.50 мас. % были определены гидродинамические размеры самоорганизующихся макромолекулярных образований в малополярных органических растворителях (гептан, диоксан, ТГФ, *n*-октано́л) при температуре 0°, 25° и 50°C. Результаты всей серии экспериментов представлены в табл. 2д дополнительных материалов, а на рис. 7 показаны зависимости, полученные в разных растворителях. На рис. 7а видно, что в малополярных гептане и диоксане при повышении температуры размеры молекулярных ассоциатов меняются мало (прослеживается тенденция к небольшому снижению). В значительно более полярном *n*-октано́ле наблюдается заметный рост. При температуре 25°C размеры макромолекулярных агрегатов заметно снижаются по мере роста полярности растворителя (рис. 7б).

Введенные в организм в качестве компонентов лекарственных систем амфифильные полимерные мицеллярные наноконтейнеры будут находиться фактически в многофазных системах, включающих водно-солевые растворы, липидные слои и другие фазы различной полярности. Так, например, диэлектрическая проницаемость гидрофобной части липидного бислоя составляет 2.0–2.2, а гидрофильной зоны биомембран – 10–20. Поэтому результаты исследований поведения молекулярных щеток в модельных двухфазных системах могут дать важную информацию для предсказания их поведения в организме. В двухфазной системе вода–толуол распределение сополимеров $C_{11}E_{11}M$ –ДМ определяется долей ОЭГ-содержащих звеньев (рис. 8), причем при повышении доли звеньев МОЭГМ от 25 до

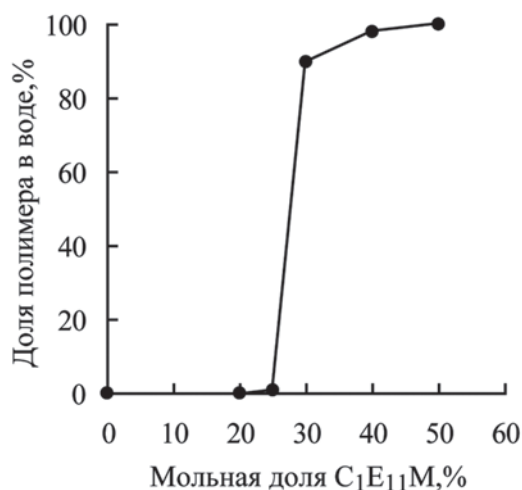
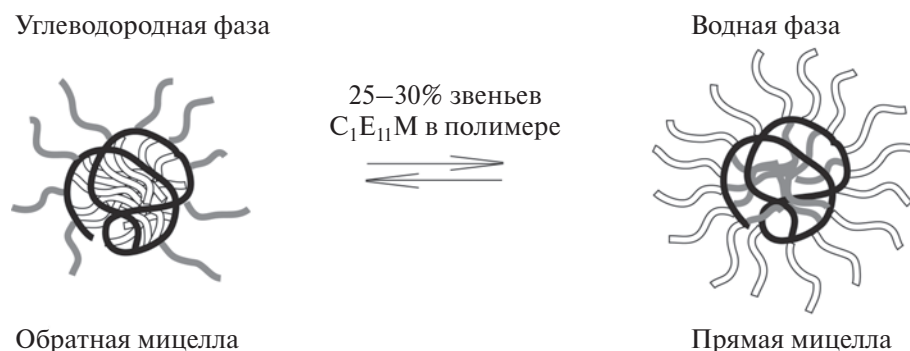


Рис. 8. Влияние содержания звеньев МОЭГМ на долю сополимеров $C_{11}E_{11}M$ –ДМ, находящихся в водной фазе в смеси вода–толуол ($T = 20^\circ\text{C}$).

30% происходит скачкообразный переход молекулярной щетки из водной фазы в углеводородную.

Очевидно, что такой переход сопровождается инверсией мицелл — переходом от структуры прямой мицеллы в водной фазе к структуре обратной мицеллы в неполярной фазе. Представлено схематичное изображение межфазного

переноса сополимеров $C_{12}E_{11}M$ -ДМ из углеводородной фазы в водную (или обратно) при достижении “критического” состава (25–30% гидрофильных звеньев), что сопровождается превращением “прямых” мицелл в “обратные” мицеллы (черные линии — гидрофобные основные цепи макромолекул, светлые линии — гидрофильные ПЭГ-блоки, серые линии — гидрофобные высшие *n*-алкильные блоки).



Еще одним важным фактором поведения молекулярных щеток является их концентрирование на границе раздела водной и неполярной фаз и ориентация на этой границе, обеспечивающая максимальный контакт ОЭГ-блоков с водной фазой. Благодаря ярко выраженной амфифильности исследуемые полимеры демонстрируют значительную межфазную активность в двухфазных системах, образованных водой и углеводородами. На рис. 9 и 5д дополнительных

материалов представлены примеры изотермы межфазного натяжения γ в системах вода–гексан и водно-солевой раствор–толуол, содержащих неионогенные молекулярные щетки типов I и II.

Степень снижения межфазного натяжения определяется длиной ОЭГ-блоков и их содержанием в макромолекулах. Как показано на рис. 10а, для сополимеров ВАОЭГМ–ДМ в системе вода–гексан это снижение хорошо коррелирует

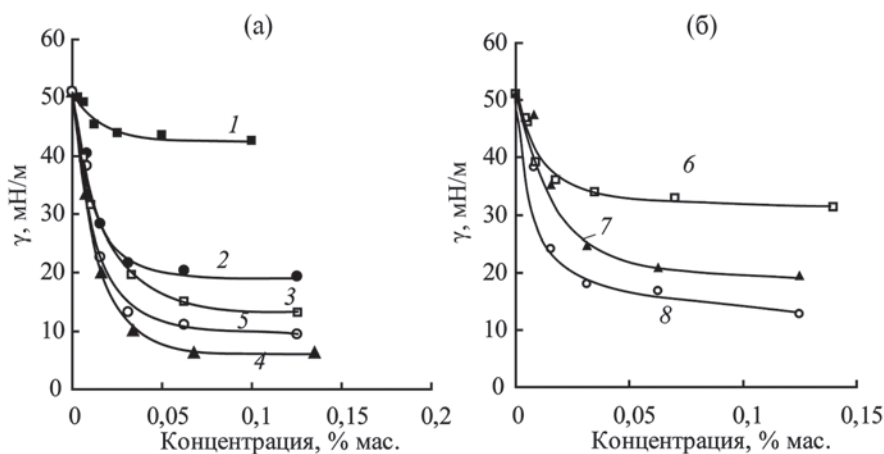


Рис. 9. Изотермы межфазного натяжения γ в системе вода–гексан (25°C) в присутствии поли-ДМА (1) и молекулярных щеток типа МЩ-II разного строения — влияние содержания звеньев $C_{12}E_6M$ в сополимерах: $C_{12}E_6M$: ДМ = 20 : 80 (2), $C_{12}E_6M$: ДМ = 30 : 70 (3), $C_{12}E_6M$: ДМ = 50 : 50 (4), $C_{12}E_6M$: ДМ = 70 : 30 (5), $C_{12}E_3M$: ДМ = 70 : 30 (6), $C_{12}E_7M$: ДМ = 20 : 80 (7), $C_{12}E_9M$: ДМ = 20 : 80 (8).

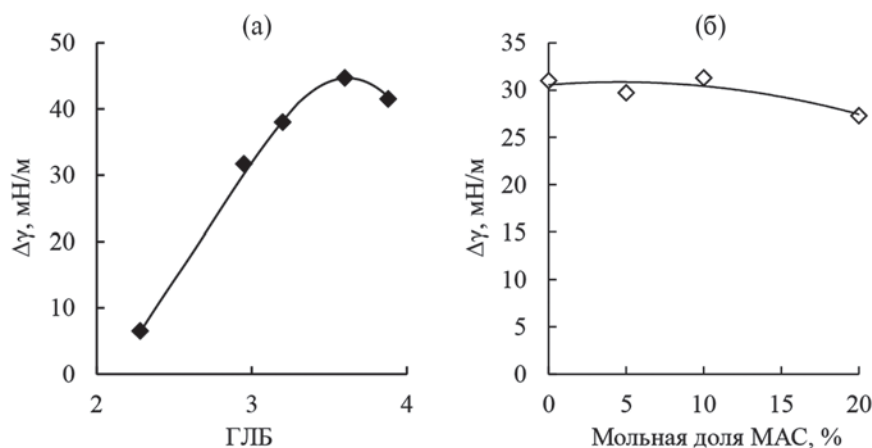


Рис. 10. Влияние значений ГЛБ сополимеров ВАОЭГМ–ДМ (а) и состава терполимеров C_1E_5M : ДМ : МАС = 2 : 1 : x (б) на снижение межфазного натяжения $\Delta\gamma$ в системах вода–гексан (а) и водно-солевой раствор (0.1 моль/л NaCl)–толуол (б). Температура 25°C.

с расчетными значениями ГЛБ. Наибольшую межфазную активность показали полимеры, имеющие значение ГЛБ от 3 до 4 единиц. Введение аммоний-содержащих звеньев МАС в полимеры, содержащие звенья C_1E_5M и ДМ в мольном соотношении 2 : 1, не приводит к большому изменению значений ГЛБ, а значит, незначительно влияет на межфазную активность таких молекулярных щеток в системах водно-солевой раствор–толуол (рис. 10б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для большого набора синтезированных методом “прививка через” амфифильных неионогенных и катионных полиметакриловых молекулярных щеток, содержащих ОЭГ- и высшие *n*-алкильные блоки в боковых цепочках, впервые проведены комплексные исследования особенностей поведения в гомогенных водных, органических растворах и двухфазных водно-углеводородных системах. Показано, что регулирование длины ОЭГ-блоков, содержания и расположения в макромолекулах гидрофобных *n*-додецильных блоков позволяет не только обеспечивать растворимость изученных полимеров в заданных растворителях разной полярности, но и управлять такими характеристиками, как критическая концентрация мицеллообразования, размеры полимерных мицелл, температура фазовых переходов в воде, межфазная активность в двухфазных системах.

Впервые показана возможность применения расчетных значений гидрофильно-липофильного баланса исследуемых молекулярных щеток для оценки большинства из указанных характеристик. Выявлены интересные эффекты

скачкообразного повышения размеров макромолекулярных ассоциатов в водных растворах термочувствительных молекулярных щеток при близких к температуре фазовых переходов значениях температуры, резкие переходы полимеров из углеводородной фазы в водную (или обратно) при небольших изменениях состава, приводящих к трансформации преобладающих гидрофильных или гидрофобных свойств.

Эти эффекты в сочетании с возможностью легкого регулирования размеров полимерных мицелл и температуры резких фазовых переходов полимеров в водных системах позволяют включить исследуемые молекулярные щетки в ряд потенциальных стимулчувствительных полимерных мицеллярных наноконтейнеров для контролируемой доставки лекарственных веществ в организме. Такие “умные” наноконтейнеры могут в заданных условиях осуществлять переходы из водной фазы в липидную и осуществлять “выброс” лекарственных веществ за счет инверсии мицелл. Показана также возможность введения в молекулярные щетки катионных аммониевых звеньев при сохранении у сополимеров термочувствительных и других требуемых свойств в водно-солевых системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: неионогенные молекулярные щетки изучали в рамках проекта № 23-73-00120, катионные молекулярные щетки – в рамках проекта № 22-73-10220.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz J.-F., Hoth A., Schade K. // *Des. Monomers Polym.* 2009. V. 12. № 4. P. 343.

2. Lutz J.-F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 11. P. 3459.
3. Badi N. // Prog. Polym. Sci. 2017. V. 66. P. 54.
4. Sundararajan S., Samui A.B., Kulkarni P.S. // React. Funct. Polym. 2018. V. 130. P. 43.
5. Liu M., Leroux J.-C., Gauthier M.A. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 48. P. 111.
6. Lee H.I., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 24.
7. Foster J.C., Varlas S., Couturaud B., Coe Z., O'Reilly R.K. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 2742.
8. Sivokhin A.P., Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Otopkova K.V., Sivokhina O., Chesnokov Yu.M., Smirnov M., Ovchinnikov A., Makhov I. // Polym. Chem. 2023. V. 14. № 27. P. 3186.
9. Dong H., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 4623.
10. Yamamoto S.-I., Pietrasik J., Matyjaszewski K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 194.
11. Fang Q., Chen T., Zhong Q. // Macromol. Res. 2017. V. 25. P. 206.
12. Becer C.R., Hahn S., Fijten M.W.M., Thijs H.M.L., Hoogenboom R., Schubert U.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 7138.
13. Iborra A., Díaz G., López D., Giussi J.M., Azzaroni O. // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 308.
14. Hattori G., Hirai Y., Sawamoto M., Terashima T. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 7248.
15. Terashima T., Sugita T., Fukae K., Sawamoto M. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 589.
16. Hishida M., Kanno R., Terashima T. // Macromolecules. 2023. V. 56. P. 7587.
17. Matsumoto M., Takenaka M., Sawamoto M., Terashima T. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 36. P. 4954.
18. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S., Arifullin I.R., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V. // Polym. Bull. 2021. V. 78. P. 5833.
19. Sivokhin A., Orekhov D., Kazantsev O., Sivokhina O., Orekhov S., Kamorin D., Otopkova K., Smirnov M., Karpov R. // Polymers. 2022. V. 14. № 1. P. 137.
20. Vancoillie G., Frank D., Hoogenboom R. // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 6. P. 1074.
21. Hattori G., Hirai Y., Sawamoto M., Terashima T. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 7248.
22. Shibata M., Matsumoto M., Hirai Y., Takenaka M., Sawamoto M., Terashima T. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 10. P. 3738.
23. Sivokhin A.P., Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Gubanova O.V., Kamorin D.M., Zarubina I.S., Bolshakova E.A. // Polym. J. 2021. V. 53. P. 655.
24. Gao M., Yang Y., Bergfel A., Huang L., Zheng L., Bowden T.M. // J. Nanobiotechnol. 2020. V. 18. № 13. P. 1.
25. Liu T., Huang Q. // Int. J. Pharmaceut. 2016. V. 511. № 2. P. 1002.
26. Bai S., Jia D., Ma X., Liang M., Xue P., Kang Y., Xu Z. // Bioact. Mater. 2021. V. 6. № 9. P. 2894.
27. Hu Y.F., Darcos V., Monge S., Li S.M. // Int. J. Pharmaceut. 2015. V. 491. № 1–2. P. 152.
28. Ki S.H., Thuy L.T., Kim S., Lee S., Choi J.S., Cho W.K. // Macromol. Biosci. 2022. V. 22. № 11. P. 1.
29. Liu T., Huang Q. // Int. J. Pharm. 2016. V. 511. № 2. P. 1002.
30. Lukáš Petrova S., Vragović M., Pavlova E., Černochová Z., Jäger A., Jäger E., Konefał R. // Pharmaceutics. 2023. V. 15. № 4. P. 1191.
31. Karanikolopoulos N., Choinopoulos I., Pitsikalis M. // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. № 11. P. 1582.
32. Li S., Chen G., Zhou Z., Li Q. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 81. P. 65847.
33. Sivokhin A., Orekhov D., Kazantsev O., Otopkova K., Sivokhina O., Chuzhaykin I., Ovchinnikov A., Zamyshlyayeva O., Pavlova I., Ozhogina O. // Polymers. 2024. V. 16. P. 134.
34. Zamyshlyayeva O., Kamorin D., Kazantsev O., Simagin A., Balakireva A., Batenekin M., Melnikova N. // Coll. Polym. Sci. 2024. V. 302. P. 57.
35. Simonova M., Kamorin D., Filippov A., Kazantsev O. // Polymers. 2023. V. 15. P. 1641.
36. Uzgün S., Akdemir O., Hasenpusch G., Maucksch C., Golas M.M., Sander B., Stark H., Imker R., Lutz J.-F., Rudolph C. // Biomacromolecules. 2009. V. 11. № 1. P. 39.
37. Li S., Guo Z., Zhang H., Li X., Li W., Liu P., Ren Y., Li X. // ACS Appl. Bio Mater. 2021. V. 19. № 4. P. 3166.
38. Claesson P.M., Makuska R., Varga I., Meszaros R., Titmuss S., Linse P., Pedersen J.S., Stubenrauch C. // Adv. Coll. Int. Sci. 2010. V. 155. № 1–2. P. 50.
39. Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Orekhov S.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Simagin A.S., Savinova M.V., Bolshakova E.A., Korotaev M.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. P. e50982.
40. Wesslén B., Wesslén K.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 3915.
41. Wilkinson M.C. // J. Coll. Int. Sci. 1972. V. 40. P. 14.
42. Szymanowski J., Voelkel A. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1992. V. 54. P. 19.
43. Simagin A.S., Savinova M.V., Kamorin D.M., Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Simonova M.A., Orekhov S.V. // Polymer Science C. 2022. V. 64. P. 232.
44. Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Евплогова Е.С. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. № 2. С. 33.
45. Korolev G.V., Ilyin A.A., Mogilevich M.M., Grachev V.P., Perepelitsina E.O., Evplonova E.S. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 6. P. 883.

УДК 541.64:547.315.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА ПОЛИЦЕНТРОВОМ ГАДОЛИНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2024 г. Д. В. Стяжкин^{а,*}, В. М. Янборисов^б, Н. В. Плотникова^а, С. В. Колесов^а

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

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

*e-mail: styazhkin.dv@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 20.08.2024 г.

При описании полицентровой ионно-координационной полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{GdCl}_3 \times n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ решена обратная кинетическая задача для схемы процесса с медленным иницированием. Задачу определения числа активных центров полимеризации решали путем деконволюции экспериментальных ММР суперпозицией распределений Флори. Найдено, что в полимеризации участвует четыре типа активных центров, кинетическое различие которых в процессе формирования фракций полимера с характерными для них средними молекулярными массами и наиболее вероятным ММР обусловлено их различием в концентрациях предреакционных каталитических центров и константах скоростей протекающих на них реакций. Для каждого типа активных центров определены парциальные конверсии расходования мономера, константы скоростей иницирования, роста цепей и передачи на мономер.

DOI: 10.31857/S2308114724010113, EDN: MFOZCG

ВВЕДЕНИЕ

Полицентровость каталитических систем полимеризации 1,3-диенов – хорошо известное явление [1]. Она связана со сложностью химической и физической структуры комплексов переходных металлов, которые представляют собой активные центры (АЦ) роста цепей. Возможность одновременного сосуществования нескольких типов металлокомплексных АЦ, каждый из которых обладает собственной активностью в процессе полимеризации, проявляется как кинетическая неоднородность в том смысле, что каждый тип АЦ имеет свое соотношение констант скоростей роста и ограничение роста цепей (k_p/k_t) и соответственно формирует свою фракцию макромолекул с характерными для него средними молекулярными массами и ММР, которое должно описываться наиболее вероятной функцией Флори. Суперпозиция ММР всех фракций проявляется как более или менее широкое ММР полимера, образующегося на конкретной каталитической системе. Данные о числе типов АЦ, их концентрации и кинетических характеристиках (константах скоростей элементарных стадий) являются необходимой

информацией для определения путей управления процессом. В связи с этим вопросам идентификации кинетической схемы полимеризации и ее количественных характеристик, расчету ММР с помощью обработки экспериментальных результатов уделяется много внимания.

Для синтеза полиолефинов и стереорегулярных полидиенов под действием полицентровых ионно-координационных катализаторов ключевым моментом является вопрос не только определения числа типов АЦ, но и количественного описания кинетики полимеризации на каждом типе АЦ. Совокупность этих результатов дает адекватное представление о механизме процесса и значимых характеристиках получаемых полимеров – брутто-кинетики процесса полимеризации для любых степеней конверсии, динамике средних молекулярных масс и ММР. Для полиолефинов разработаны и успешно применяются методы моделирования, основанные на деконволюции экспериментальных широких ММР на их элементарные составляющие (распределения Флори), позволяющие определять число типов АЦ, производящих макромолекулы определенной длины [2–4], которые впоследствии

используются для определения констант скоростей в кинетической схеме полимеризации [5–7].

В исследованиях ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов разработан и успешно использован другой подход – решение обратной задачи формирования ММР с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова [8, 9]. Он состоит в восстановлении функции распределения АЦ по соотношению скоростей обрыва и роста цепей, исходя из данных о суммарном ММР полимера. Впервые реализованный для случая полимеризации этилена на Ti-Mg катализаторах, данный подход позволил получить распределение АЦ по кинетической неоднородности в координатах $\psi(\ln\beta) - \ln M$, где $\psi(\ln\beta)$ – функция распределения по вероятности обрыва цепи [10]. При исследовании ионно-координационной полимеризации диенов метод регуляризации А.Н. Тихонова был использован для поиска функции $\psi(\ln\beta)$ из среднемассового ММР, получаемого методом ГПХ. Для этого функция $\psi(\ln\beta)$ разбивалась на определенное число элементарных гауссовых функций, площадь которых пропорциональна кинетической активности i -го АЦ ($\sim k_p C_i$). Подход применяли при исследовании кинетической неоднородности титановых, ванадиевых и лантанидных (неодимовых) каталитических систем [11–15].

Задача определения кинетических параметров для каждого типа АЦ решалась на основании модели разделения многоцентрового механизма полимеризационного процесса на одноцентровые, позволившей построить кинетические модели для каждого типа АЦ и решить обратную задачу определения констант и концентраций АЦ из их распределения по кинетической активности [12, 16, 17]. Решение хорошо описывает конверсионные зависимости и средние значения молекулярных масс, однако широкое полимодальное ММР полимера адекватно описать не удается.

В работе [18] при моделировании полимеризации бутадиена на полицентровом титановом катализаторе для идентификации кинетической схемы процесса и определения кинетических параметров экспериментальное ММР аппроксимировано суперпозицией распределений Флори, как в работах [2–4]. Прямую задачу моделирования полимеризации решали методом Монте-Карло с помощью разработанного инверсного алгоритма [19, 20]. Показано, что для идентификации кинетической схемы полимеризации диенов на полицентровых катализаторах недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных конверсионных зависимостей выхода полимера и зависимостей средних молекулярных масс от времени полимеризации. Требуется

также совпадение экспериментальных и расчетных ММР при всех временах полимеризации.

В настоящей работе аналогичный подход использован для описания кинетики полимеризации изопрена на полицентровой каталитической системе на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния $GdCl_3 \times n(i-C_3H_7OH) - Al(i-C_4H_9)_3$. Ее полицентровость показана решением обратной задачи формирования ММР с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова [21, 22]. В настоящее время в литературе содержится крайне мало данных, касающихся гадолиниевых каталитических систем в полимеризации 1,3-диенов, при этом зачастую отмечается их более низкая активность по сравнению с неодимовыми катализаторами [23, 24] при одинаковой технологии приготовления. Вместе с тем содержание 1,4-*цис*-звеньев в получаемых полиизопренах составляет до 99.1%, что обеспечивает лучшие физико-механические показатели вулканизатов на его основе по сравнению с “неодимовым” каучуком [25]. Сведений о кинетическом анализе процесса полимеризации изопрена на гадолиниевых катализаторах на современном уровне в литературе нет, что и определило выбор цели исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Толуол (ч.д.а., Общество с ограниченной ответственностью “АО РЕАХИМ”) кипятили над металлическим натрием в течение 6 ч, затем перегоняли над триизобутилалюминием. Изопрен (техн., имп. 99% “Sigma-Aldrich”) очищали от стабилизатора, затем перегоняли над триизобутилалюминием и гадолиниевым катализатором. Метанол (х.ч. Акционерное общество “ВЕКТОН”) очищали простой перегонкой, изопропиловый спирт квалификации х.ч. (Общество с ограниченной ответственностью “АО РЕАХИМ”) очищали простой перегонкой и абсолютировали. ТГФ квалификации ч.д.а. (техн., имп. “РусХим”) выдерживали над КОН, затем кипятили в присутствии КОН в течение 1 ч, далее – перегоняли; перегнанный ТГФ хранили в присутствии стабилизатора ионола. HCl квалификации х.ч. (Общество с ограниченной ответственностью “АО РЕАХИМ”), ионол (марка А, Акционерное общество “Химреактивснаб”), жидкий парафин квалификации х.ч. (Акционерное общество “ЛенРеактив”), триизобутилалюминий (раствор триизобутилалюминия в толуоле (высший сорт, Акционерное общество “Синтез-Каучук”), КОН квалификации ч.д.а. (Акционерное общество “ЛенРеактив”), гептан (эталонный Акционерное общество “ЛенРеактив”) использовали без дополнительной очистки. Аргон (высший сорт, с содержанием Ag не

Таблица 1. Временные зависимости выхода полимера и его молекулярно-массовых характеристик

t , мин	U , %	$\bar{P}_n \times 10^{-3}$	$\bar{P}_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	t , мин	U , %	$\bar{P}_n \times 10^{-3}$	$\bar{P}_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
7	5.1	3.6	17.3	4.8	80	70.4	2.6	18.8	7.1
15	9.9	4.2	20.9	4.9	90	77.2	3.8	21.2	5.6
30	24.5	4.3	22.0	5.1	100	79.0	3.0	18.4	6.0
40	39.7	2.8	21.5	7.5	110	82.5	3.9	21.0	5.3
50	47.2	3.8	21.5	5.7	140	90.3	2.8	17.5	6.2
60	56.7	2.7	18.4	6.7	160	92.9	3.5	20.5	5.9
70	61.9	3.0	20.1	6.8	180	95.1	3.0	18.4	6.1

менее 99.993%, “Linde”) очищали через систему колонок, заполненных прокаленными оксидом алюминия и хлористым кальцием.

Все операции проводили в атмосфере аргона. Растворитель и мономер хранили в сосудах Шленка. Хлорид гадолиния синтезировали путем кипячения оксида гадолиния в насыщенном HCl изопропиловом спирте. Полученный гексагидрат сушили на вакуумном насосе до постоянной массы.

Для приготовления каталитической системы использовали коллоидную дисперсию $GdCl_3 \times n(i-C_3H_7OH)$, которую получали следующим образом: кристаллогидрат $GdCl_3 \times mH_2O$ растворяли в кипящем изопропанол, подкисленном HCl, затем в полученный раствор добавляли по каплям гептан до полного выделения наноразмерных частиц сольвата. Выпавшие частицы промывали абсолютным изопропанолом и сушили под вакуумом.

Приготовление катализатора $GdCl_3 \times n(i-C_3H_7OH)-Al(i-C_4H_9)_3$ и проведение полимеризации изопрена осуществляли как в работе [26]. Условия полимеризации: $[M]_0 = 1.5$ моль/л, толуол, 25°C, $[Gd]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[Al(i-C_4H_9)_3]_0 = 0.06$ моль/л. Выход полиизопрена определяли гравиметрически.

Молекулярные характеристики (M_w , M_n и $\bar{D}$) полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе “МАЭСТРО ВЭЖХ” с рефрактометрическим детектором (30 °C, элюент ТГФ, скорость элюирования 1.0 мл/мин). Систему колонок, три колонки SDV (стирол дивинильный сополимер: размер пор колонок 1000 Å–100000 Å–10000000 Å) калибровали по узкодисперсным полистирольным стандартам.

Анализы выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии и Регионального центра

коллективного пользования “Агидель” Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в работе [26], кинетические зависимости полимеризации изопрена на каталитической системе $GdCl_3 \times n(i-C_3H_7OH)-Al(i-C_4H_9)_3$ имеют s-образный вид, свидетельствующий о медленном иницировании полимеризации. Данные полимеризационного эксперимента приведены в табл. 1.

Широкие ММР ($\bar{D}$) наглядно свидетельствуют о полицентровости полимеризационного процесса.

Деконволюция ММР

Деконволюцию экспериментальных ММР, согласно работам [5, 27], провели в виде суперпозиции распределений Флори

$$\frac{dw}{d \log M}(M) \equiv W = \ln 10 \sum_{j=1}^N Y^j \cdot \left(M / \bar{M}_n^j \right)^2 \cdot \exp \left(-M / \bar{M}_n^j \right),$$

где N – число типов АЦ.

При деконволюции экспериментального ММР, аппроксимации экспериментальной общей конверсии мономера, парциальных конверсионных зависимостей на каждом типе АЦ минимизировали соответствующие функционалы (Приложение).

Типичные результаты деконволюции на примере ММР при 60 мин полимеризации представлены на рис. 1. Сумма массовых долей Y^j фракций полимеров, полученных на АЦ j -типа, определенных в процедуре деконволюции, близка к единице (табл. 2). Это признак корректности

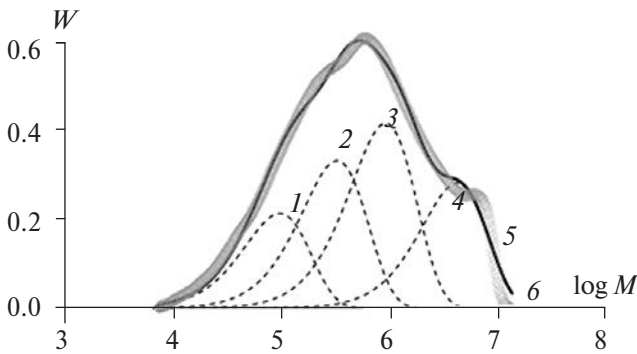


Рис. 1. Деконволюция при $N = 4$: 1–4 – парциальные распределения Флори, 5 – экспериментальное ММР, 6 – суперпозиционное ММР полиизопрена при 60 мин.

ММР при условии, что оно является суперпозицией распределений Флори с высоким значением коэффициента корреляции Пирсона. Проводили деконволюцию всех экспериментальных ММР при разном числе типов АЦ. Для наилучшего совпадения экспериментального и

Таблица 2. Сумма массовых долей фракций полимера (ΣY^j), коэффициент корреляции, среднеквадратичное отклонение

Число типов АЦ	ΣY^j	R^2	$S \cdot 10^2$
3	0.985	0.9797	2.8
4	1.003	0.9934	1.6
5	1.004	0.9943	1.5

Таблица 3. Парциальные величины для АЦ четырех типов

t , мин	U^j , %				$\bar{P}_n^j \times 10^{-3}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4
7	0.9	1.7	1.6	0.9	1.1	3.4	7.8	29.3
15	1.5	2.9	3.0	2.6	1.0	3.5	7.8	29.7
30	3.6	6.5	7.8	6.8	1.1	3.4	7.6	30.7
40	5.9	10.0	13.0	10.7	0.8	2.8	7.3	31.6
50	6.9	12.1	16.0	12.7	0.9	2.9	7.2	32.2
60	9.8	15.2	19.0	12.9	0.7	2.4	6.7	30.6
70	9.1	14.4	21.7	16.6	0.8	2.6	6.7	29.0
80	10.0	17.1	25.8	17.6	0.6	2.1	6.2	29.1
90	12.0	19.1	25.4	21.5	0.9	2.9	7.0	30.2
100	11.0	19.8	30.2	19.0	0.6	2.0	6.2	28.6
110	13.5	21.3	26.1	22.8	1.0	3.1	7.1	30.2
140	13.2	22.4	34.7	20.8	0.6	2.1	6.3	27.9
160	13.7	22.9	32.8	24.1	0.8	2.8	7.2	30.1
180	15.1	24.8	33.8	21.9	0.7	2.5	7.0	29.1

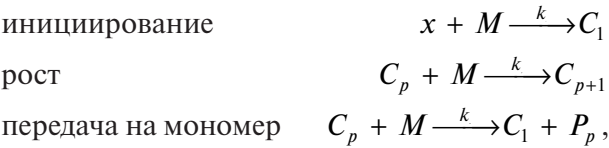
суперпозиционного ММР необходимо и достаточно число типов АЦ, равное 4 (табл. 2).

При этом парциальные среднечисленные степени полимеризации $\bar{P}_n = M_n/m_0$, где $m_0 = 68.12$ – моль-масса звена, практически не зависят от времени полимеризации (табл. 3), что свидетельствует о постоянном отношении скоростей реакции роста и обрыва цепей, характерном для реакции передачи цепи на мономер, и об отсутствии других реакций передачи цепи.

Аппроксимация общей конверсии в моноцентровом приближении

Аналогично работе [26] для моноцентровой модели полимеризации изопрена решили обратную задачу определения брутто-значений кинетических параметров. Эти значения необходимы для расчета общей концентрации мономера при аппроксимации парциальных зависимостей U^j и $\bar{P}_n^j$.

Кинетическая схема в моноцентровом приближении [26] имеет следующий вид:



где x – предреакционный центр; M – мономер; C_p – растущая “живая” цепь (АЦ); P_p – мертвая цепь; p – степень полимеризации; k_i , k_p , k_m – брутто-константы скоростей реакций инициирования, роста цепей и передачи цепи на мономер. Кинетической схеме соответствует система дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[x]}{dt} = -k_i[x][M]$$
$$\frac{d[C]}{dt} = k_i[x][M]$$
$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[C][M] - k_m[C][M] - k_i[x][M]$$
$$\frac{d[P]}{dt} = k_m[C][M]$$

(I)

с начальными условиями $[x](0) = [x]_0$, $[C](0) = 0$, $[M](0) = [M]_0$, $[P](0) = 0$. Здесь $[C]$, $[P]$ – концентрация всех растущих и всех мертвых цепей.

При условии $k_p \gg k_m$ приближенным решением системы дифференциальных уравнений (I) являются следующие формулы для расчета концентрации мономера и конверсии:

$$[M](t) \approx$$
$$\approx [M]_0 \exp \left(\frac{k_p[x]_0}{k_i} \cdot (1 - \exp(-k_i t)) - k_p[x]_0 t \right)$$

(1)

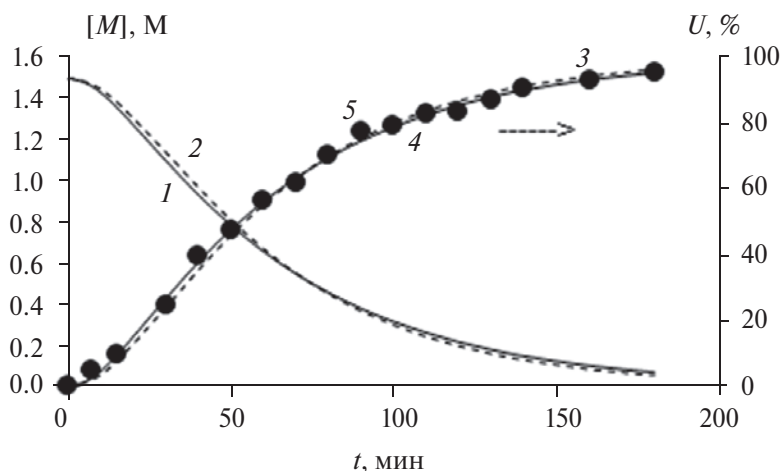


Рис. 2. Зависимость концентрации мономера (1, 2) и конверсии изопрена (3–5) от времени полимеризации: 1, 3 – решение системы дифференциальных уравнений; 2, 4 – расчет по формулам; 5 – эксперимент.

$$U(t) \approx 100 \cdot \left[1 - \exp \left(\frac{k_p [x]_0}{k_i} \cdot (1 - \exp(-k_i t)) - k_p [x]_0 t \right) \right] \quad (2)$$

Экспериментальные данные для конверсионной зависимости (табл. 1) отлично аппроксимируются численным решением системы дифференциальных уравнений (I) (рис. 2, кривая 3) с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9991$.

Результаты расчетов по приближенным формулам (1)–(2) близки к численному решению системы дифференциальных уравнений (I) в моноцентричном приближении (рис. 2) при таких значениях кинетических параметров: $[\text{предреакционный центр}]_0 = 3.7 \times 10^{-7}$ моль/л, $k_i = 4.4 \times 10^{-2}$, $k_p = 56000$ (моль/л) $^{-1}$ мин $^{-1}$ [26]. Впоследствии эти значения использовали при аппроксимации парциальных конверсий.

Аппроксимация парциальных зависимостей

Здесь необходимо учесть расход мономера при полимеризации на АЦ всех четырех типов (а не только при полимеризации на АЦ какого-либо типа). Соответственно для моноцентричной полимеризации изопрена на АЦ j -го типа система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[x^j]}{dt} &= -k_i^j [x^j] [M] \\ \frac{d[C^j]}{dt} &= k_i^j [x^j] [M] \\ \frac{d[M^j]}{dt} &= -k_p^j [C^j] [M] - k_m^j [C^j] [M] - k_i^j [x^j] [M] \end{aligned} \quad (\text{Ia})$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_m^j [C^j] [M],$$

где $[x]$, $[C]$ – концентрация предреакционного центра и АЦ j -го типа, $[M^j]$ – парциальная концентрация мономера. Текущую общую концентрацию мономера $[M]$ рассчитывали по формуле (6), а парциальную конверсию вычисляли по формуле $U^j = 1 - [M^j]/[M]_0$.

При аппроксимации “деконволюционных” зависимостей $U(t)$ и $\bar{P}_n^j(t)$ решением системы дифференциальных уравнений (Ia) искомыми кинетическими параметрами являются: $[x]_0$ – начальная концентрация предреакционного центра j -го типа и k_p^j , k_i^j , k_m^j – константы скорости реакций, протекающих с участием АЦ j -го типа. Для успешного решения обратной задачи определения кинетических параметров необходимо задать адекватные стартовые значения этих параметров. В первую очередь для наиболее значимого параметра – константы скорости реакции роста цепей.

Представляется правильным начать с четвертого типа АЦ, производящих макромолекулы максимальной длины. По методике, описанной в работе [28], оценили константу скорости роста цепей, исходя из максимальной степени полимеризации $p_{\max}$ экспериментального ММР при наименьшем экспериментальном времени полимеризации 7 мин.: $M_{\max} \approx 10^7$, $p_{\max} = 10^7/68.12 \sim 150000$. Степень полимеризации при росте одной макроцепи при условии ее активности с самого начала равна $p \approx [M]_0 k_p t$ [29]. Отсюда минимальное значение константы скорости реакции роста цепей $k_p^{\min} > p_{\max} / ([M]_0 t)$: $k_p^4 = 150000/(1.5 \times 7) \approx$

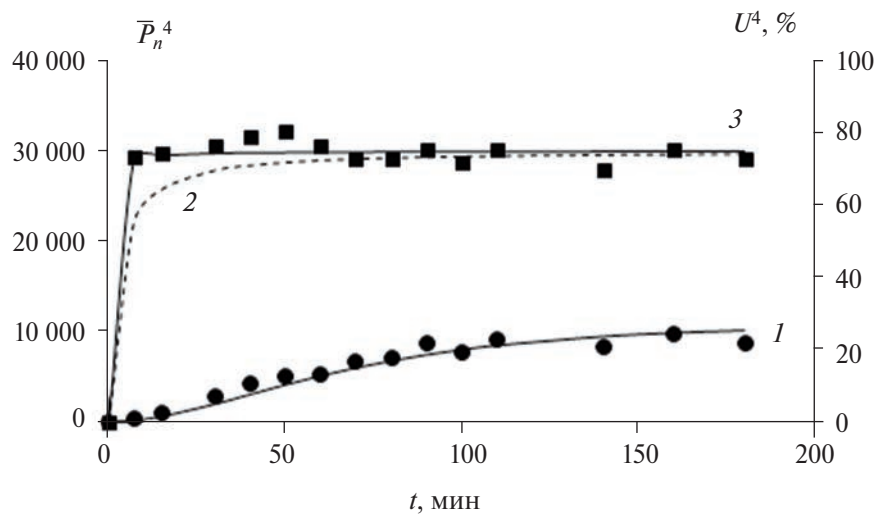


Рис. 3. Парциальная конверсия изопрена (I) и среднечисленная степень полимеризации полиизопрена при $k_p^4 = 15000$ (2) и $150000 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$ (3).

$\approx 15000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$. И это без учета реакции передачи цепи. С учетом реакции передачи цепи минимальное значение k_p^4 следует увеличить примерно в 10 раз: $k_p^4 \approx 150000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$. Покажем это. Задавая $k_p^4 = 15000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$ и, варьируя [предреакционный центр] $_0^4$, k_i^4 , k_m^4 , в результате аппроксимации $U^4(t)$ и $\bar{P}_n^4(t)$ получили следующие значения кинетических параметров: $k_m^4 = 0.5$, $k_i^4 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$, [предреакционного центра] $_0^4 = 4.35 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$. При этих значениях кинетических параметров парциальная конверсия $U^4(t)$ описывается точно, а среднечисленная степень полимеризации неудовлетворительно (рис. 3, кривая 2).

Это связано с тем, что расчетное ММР (рис. 4, кривая 2) отличается от распределения Флори (рис. 4, кривая 1) и является более

узким: $\bar{D} = 1.91$. По значению полидисперсности, поведению зависимости $\bar{P}_n(t)$ (рис. 3) и расчетному ММР сделали вывод, что значение $k_p^4 = 15000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$ не обеспечивает соответствия расчетных и экспериментальных данных. В связи с этим с учетом реакции передачи цепи на мономер стартовое минимальное значение k_p^4 увеличили в 10 раз: $k_p^4 \approx 150000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$. При этом значении k_p^4 модельное ММР является распределением Флори (рис. 4, кривая 3).

Далее провели аппроксимацию парциальной конверсии мономера $U^4(t)$ решением системы дифференциальных уравнений (Ia) в приближении моноцентральной полимеризации, фиксируя k_m^4 и варьируя [предреакционного центра] $_0^4$, k_p^4 , k_i^4 . Затем аппроксимировали зависимость $\bar{P}_n^4(t)$ решением системы дифференциальных

Таблица 4. Кинетические параметры полимеризации изопрена на АЦ разного типа

Тип АЦ	[Предреакционный центр] ₀ × 10 ⁷ , моль/л	$k_i \times 10^2$	$k_p \times 10^{-3}$	k_m
		(моль/л) ⁻¹ мин ⁻¹		
“Деконволюционные” параметры				
1	1.7	1.4	30	36
2	1.2	3.9	40	14
3	1.8	2.4	48	6.9
4	0.3	2.4	202	6.7
Аппроксимация ММР				
1	1.7	1.4	27	34
2	1.2	4.0	39	15
3	1.7	2.8	52	8.0
4	0.4	2.7	143	4.9

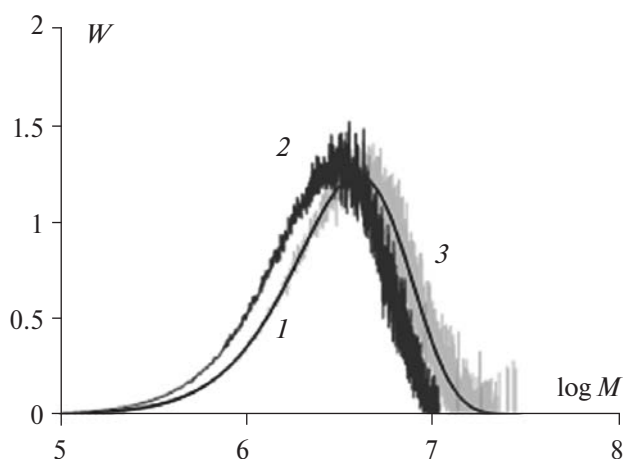


Рис. 4. Распределение Флори (1) и модельные ММР после 7 мин полимеризации при $k_{p4} = 15000$ (2) и $150000 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$ (3).

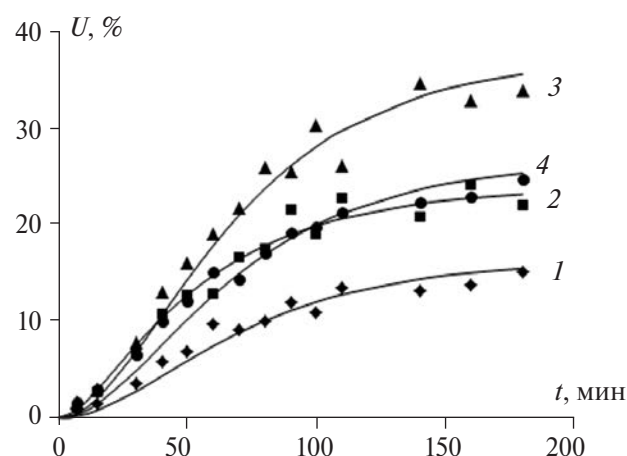


Рис. 5. Зависимость парциальных конверсий изопрена на АЦ типов 1–4 от времени полимеризации. Точки – “деконволюционные” значения, линии – аппроксимация.

уравнений (Ia), варьируя только k_m^4 . Аналогичные процедуры провели для других парциальных зависимостей. Полученные “деконволюционные” кинетические параметры (табл. 4) позволяют адекватно описать парциальные зависимости $U^j(t)$ и $\bar{P}_n^j(t)$ (рис. 5).

Определение кинетических параметров полицентровой полимеризации

Кинетическая схема полицентровой полимеризации в исследуемой системе аналогична схеме реакций, описанной в работе [18] для полимеризации бутадиена:



где x^j – предреакционный центр j -го типа; M – мономер; C_p^j – растущая “живая” цепь на АЦ j -го типа; p – степень полимеризации; P_p – мертвая цепь; k_i^j, k_p^j, k_m^j – константы скоростей реакций иницирования, роста цепей, передачи цепи на мономер на АЦ j -го типа, $j = 1-4$ – номер АЦ. Приведенной схеме реакций соответствует система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d[x^j]}{dt} &= -k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \\ \frac{d[C^j]}{dt} &= k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \end{aligned} \quad (\text{II})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} &= \sum_{j=1}^4 \left(-k_p^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] - \right. \\ &\quad \left. - k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \right) \\ \frac{d[P]}{dt} &= \sum_{j=1}^4 k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] \end{aligned}$$

с начальными условиями $[x]^j(0) = [x]_0^j$, $[C](0) = 0$, $[M](0) = [M]_0$, $[P](0) = 0$. Здесь $[C]$ – концентрация живых цепей любой длины, $[P]$ – концентрация всех мертвых цепей. Соответственно приведенной выше схеме реакций моделировали полицентровую полимеризацию изопрена на АЦ четырех типов. Использование “деконволюционных” параметров, полученных при аппроксимации парциальных конверсий (табл. 4), позволило сразу хорошо описать конверсию мономера, средние степени полимеризации, а также полидисперсность полимера и ММР (табл. 5).

Далее провели аппроксимацию всех ММР суперпозицией распределений Флори, рассчитанной в ходе решения системы дифференциальных уравнений (II). При этом минимизировали функционал (4) (Приложение 1) при варьировании всех 16-ти параметров: [предреакционный центр] $_j^j$, k_p^j , k_i^j , k_m^j . В качестве стартовых значений использовали “деконволюционные” значения, которые в результате аппроксимации ММР изменились незначительно (табл. 4). Данные значения параметров использовали для расчета зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$, $\bar{P}_w(t)$ (рис. 6) при решении системы дифференциальных уравнений (II). Расчетные функции сравнивали с экспериментальными данными, вычисляя коэффициент корреляции Пирсона R^2 , средноквадратичное отклонение S и относительную погрешность δ .

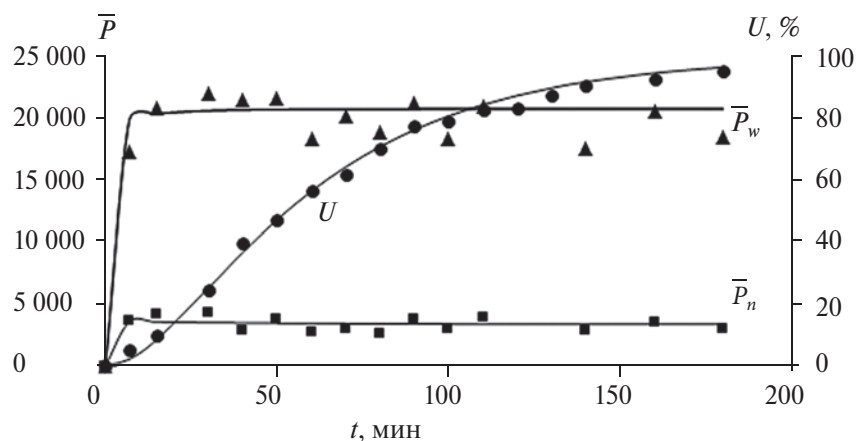


Рис. 6. Зависимость конверсии изопрена и средних степеней полимеризации полиизопрена от времени полимеризации. Точки — эксперимент, линии — решение системы дифференциальных уравнений.

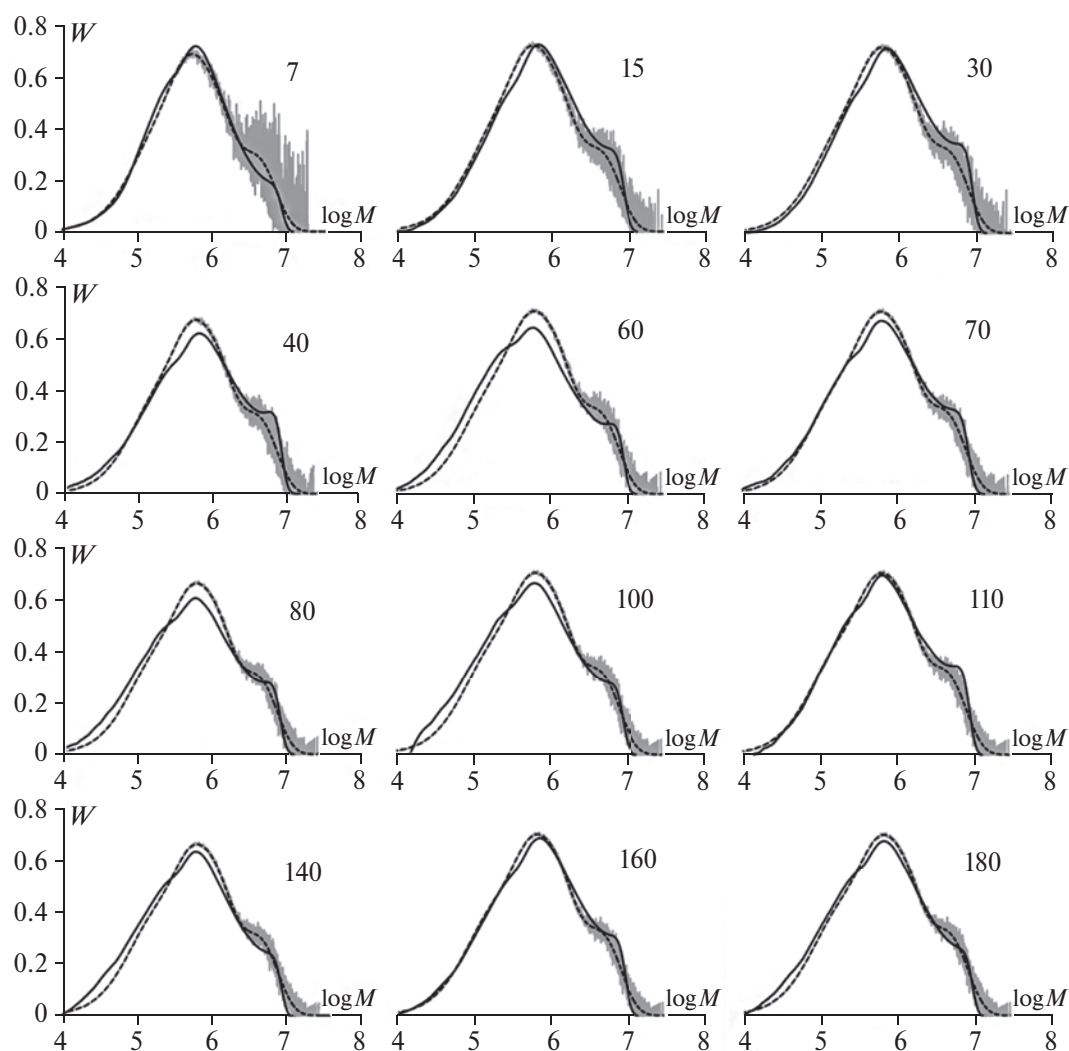


Рис. 7. ММР полиизопрена при времени полимеризации 7 (1), 15 (2), 30 (3), 40 (4), 60 (5), 70 (6), 80 (7), 100 (8), 110 (9), 140 (10), 160 (11) и 180 мин (12). Черные линии — эксперимент, пунктир — аппроксимация, серые линии — метод Монте-Карло.

Таблица 5. Статистические показатели совпадения расчетных и экспериментальных зависимостей

Параметр	R^2	S	δ , %
“Деконволюционные” параметры			
U	0.9991	2.8	4
$\bar{P}_n$	0.9637	570	16
$\bar{P}_w$	0.9920	2400	8
D	0.9673	1.31	12
ММР	0.9952	2.90×10^{-2}	7
Аппроксимация ММР			
U	0.9991	2.0	3
$\bar{P}_n$	0.9638	570	16
$\bar{P}_w$	0.9921	1700	6
D	0.9674	1.25	10
ММР	0.9961	2.84×10^{-2}	7

Отметим, что никакую аппроксимацию зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$, $\bar{P}_w(t)$ и $D(t)$ при расчетах полицентровой полимеризации не проводили, а осуществляли только аппроксимацию ММР. Наконец, провели моделирование полимеризации методом Монте-Карло (рис. 7). Совпадение модельных и экспериментальных данных хорошее, погрешности невелики (табл. 5). Необходимо отметить, что проведение аппроксимации ММР суперпозицией распределений Флори полностью легитимно только в случае отсутствия других реакций передачи цепи, кроме передачи цепи на мономер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеризация изопрена, осуществляемая на каталитической системе $\text{GdCl}_3 \times n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{—Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ является кинетически неоднородной, что обусловлено полицентровостью самой каталитической системы, включающей четыре типа АЦ. Процесс полимеризации описывается кинетической схемой, учитывающей стадию медленного иницирования реакции роста цепей. Для совпадения расчетных и экспериментальных конверсионных зависимостей средних степеней полимеризации и ММР в кинетической схеме достаточно учесть только стадию ограничения роста цепей передачей на мономер. Полицентровость, т.е. кинетическое различие АЦ в процессе формирования фракций полимера с характерными для них средними молекулярными массами и наиболее вероятным ММР обусловлено их различием в концентрациях предреакционных каталитических центров ($[\text{предреакционный центр}]_0$), константах скоростей иницирования роста, роста цепей и передачи на мономер. Более

всего АЦ различаются между собой по константам скоростей роста и передачи цепи на мономер.

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

Приложение

При деконволюции экспериментальных ММР $W(M) \equiv \frac{dwt}{d \log M}(\log M)$ для каждого ММР, полученного при определенном времени полимеризации, минимизировали функционал

$$F(Y^j, \bar{M}_n^j) = \sum_i \left[W(M_i) - \ln 10 \sum_{j=1}^N Y^j \cdot \left(\frac{M_i}{\bar{M}_n^j} \right)^2 \times \exp \left(-\frac{M_i}{\bar{M}_n^j} \right) \right]^2 \quad (1)$$

и определяли парциальные среднечисленные массы $\bar{M}_n^j$ и доли мономера Y^j , запolyмеризованного на активных центрах полимеризации (АЦ) j -го типа. Суммирование по индексу i проводили по всем экспериментальным точкам ММР, N — число типов АЦ.

При аппроксимации экспериментальной общей конверсии мономера $U^{\text{эксн}}(t)$ решением системы дифференциальных уравнений $U(t)$ минимизировали функционал

$$F([x]_0, k_i, k_p) = \sum_{i=1}^n \left[U_i - U_i^{\text{эксн}} \right]^2, \quad (2)$$

где $[x]_0$ — общая начальная концентрация предреакционного центра; k_i , k_p — брутто константы скорости реакций иницирования и роста цепей; $U_i, U_i^{\text{эксн}}$ — расчетное и экспериментальное значения конверсии в момент времени t_i ; n — число экспериментальных точек. Фиксировали значение $k_p = 56000 \text{ M}^{-1}\text{мин}^{-1}$, определенное в работе [1], и варьировали $[x]_0$ и k_i .

При аппроксимации парциальных конверсионных зависимостей $U^j(t)$ решением системы дифференциальных уравнений $U(t)$ минимизировали функционал

$$F([x]_0^j, k_i^j, k_p^j) = \sum_{i=1}^n \left[U_i - U_i^j \right]^2, \quad (3)$$

варьируя для АЦ каждого типа начальные концентрации предреакционного центра $[x]_0^j$ и кон-

станты скоростей реакций инициирования k_i^j и роста цепей k_p^j . Парциальную конверсию мономера при полимеризации на АЦj-го типа вычисляли по формуле

$$U^j(t) = Y^j \cdot U^{\text{экс.}}(t),$$

($U^{\text{экс.}}(t)$ — общая экспериментальная конверсия за время полимеризации t).

При решении обратной задачи определения кинетических параметров полицентровой полимеризации путем аппроксимации нескольких экспериментальных ММР $W(t, M)$ искали минимум функционала:

$$F([x]_0^j, k_i^j, k_p^j, k_m^j) = \sum_t \sum_i \left[-\ln 10 \sum_{j=1}^N Y^j(t) \cdot \left(M_i / \overline{M}_n^j(t) \right)^2 \times \exp \left(-M_i / \overline{M}_n^j(t) \right) \right]^2, \quad (4)$$

где $\overline{M}_n^j(t)$ — парциальные среднечисленные массы в момент полимеризации t и доли мономера $Y^j(t)$ рассчитывали при решении системы дифференциальных уравнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev N. Active Sites of Polymerization. Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Keterogenety / Ed. by G.E. Zaikov. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005.
2. Soares J.P.B. // Chem. React. Eng. 2001. V. 51. P. 3931.
3. Chen K., Mehdiabadi S., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 3. P. 206.
4. Hornchaiya Ch., Anantawaraskul S., Soares J.P.B., Mehdiabadi S. // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. № 6. P. 1.
5. Chen K., Mehdiabadi S., Liu B., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 6. P. 206.
6. Touloupidis V., Albrecht A., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 2. P. 1.
7. Мануйко Г.В., Бронская В.В., Аминова Г.А., Малышева К.Ш. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2022. Т. 23. № 9. С. 28.
8. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
9. Sigaeva N.N., Usmanov T.S., Budtov V.P., Spivak S.I., Monakov Yu.B. // Polymer Science B. 2000. V. 42. № 1–2. P. 1.
10. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
11. Sigaeva N.N., Shirokova E.A., Mullagaliev I.R., Ionova I.A., Budtov V.P., Monakov Yu.B. // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 8. P. 831.
12. Абдулова Э.Н., Максюткова Э.Р., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 1. С. 48.
13. Usmanov T.S., Saitova F.F., Ionova I.A., Glukhov E.A., Gareev A.R., Bazhenov Yu.P., Nasyrov I.Sh., Monakov Yu.B. // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 1. P. 1.
14. Mingaleev V.Z., Zakharov V.P., Ionova I.A., Musin A.A., Urmancheev S.F., Berlin A.A., Monakov Y.B. // Polymer Science B. 2008. V. 50. № 11–12. P. 351.
15. Monakov Yu.B., Zaharov V.P., Mingaleev V.Z., Taybulatov P.A. // Polym. Yearbook. V. 24. № 9. P. 149.
16. Usmanov T.S., Maksyutova E.R., Gataullin I.K., Spivak S.I., Usmanov S.M. Monakov Yu.B. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 2. P. 79.
17. Абдулова Э.Н., Гиззатова Э.Р., Мингалеев В.З., Захаров В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 4. С. 108.
18. Stiazhkin D.V., Plotnikova N.V., Kolesov S.V., Mingaleev V.Z. // Polymer Science B. 2023. V. 65. № 2. P. 238.
19. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. // Матем. моделирование. 2010. Т. 22. № 3. С. 15.
20. Янборисов В.М., Султанова А.А., Колесов С.В. // Матем. моделирование. 2016. Т. 28. № 4. С. 3.
21. Мустафина С.А., Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2020. № 4 (42). С. 138.
22. Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu. // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. № 3. P. 423.
23. Левковская Е.И., Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дроздов Б.Т., Васильев В.А. // Каучук и резина. 2014. № 1. С. 12.
24. Nasyrov I.S., Zhavoronkov D.A., Shurupov O.K., Zakharova E.M., Vasil'ev V.A., Zakharov V.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 6. P. 741.
25. Ren W., You F., Zhai J., Kang X., So Y-M., Shi X. // Macromolecules. 2022. V. 55. № 23. P. 10640.
26. Stiazhkin D.V., Plotnikova N.V., Yanborisov V.M., Zakharova E.M., Mingaleev V.Z., Kolesov S.V., Zaharov V.P. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 5. P. 480.
27. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. Формирование молекулярно-массового распределения при полимеризации диенов в присутствии полицентровых каталитических систем. Уфа: Уфимская гос. академия экономики и сервиса, 2012.
28. Янборисов В.М. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2021. Т. 24. № 2. С. 28.
29. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.

УДК 541.64:538.27

СИНТЕЗ И ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2024 г. В. Е. Проскурина^{а,*}, Ю. Г. Галяметдинов^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет
420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68

*e-mail: v_proskurina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята в печать 21.05.2024 г.

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита Fe_3O_4 и природных полисахаридов (цитрусовый пектин и хитозан). Характеристические свойства их индивидуальных частиц составлены с помощью методов динамического светорассеяния и ИК-спектроскопии. Эффективность флокуляции с участием магнитных наноконпозитов на суспензии бентонитовой глины оценена количественно по величине флокулирующего эффекта. Проанализировано влияние pH среды при минимальной и максимальной концентрации магнитных флокулянтов на седиментацию суспензии бентонитовой глины. Методом вторичной флокуляции, основанным на поэтапном анализе процесса флокуляции сначала в режиме стесненного, а после свободного оседания, определены адсорбционные параметры магнитных флокулянтов. Разноименный знак заряда частиц бентонитовой глины и макромолекул хитозана в составе магнитного флокулянта свидетельствует о преимущественно нейтрализационном механизме флокуляции. При седиментации бентонитовой глины с участием цитрусового пектина установлен мостичный механизм флокуляции. Показано, что высокоэффективный многофункциональный магнитный флокулянт является селективным для разделения фаз в дисперсных системах.

DOI: 10.31857/S2308114724010129, EDN: MFOVVZ

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий уровень промышленного производства привел к значительному увеличению стоков, содержащих большое количество дисперсных примесей, органические и неорганические частицы, а также различные ионы металлов. Разделение и удаление этих частиц считается сложным процессом из-за их высокой дисперсности и наличия одноименных поверхностных зарядов, которые отталкивают частицы друг от друга [1–4].

Флокуляция является одним из наиболее удобных, экономичных и эффективных методов очистки воды, широко применяемым в качестве основного способа при обычной водоочистке. Учитывая, что взвешенные в воде частицы имеют, как правило, отрицательный поверхностный заряд, то флокулянтами при обработке воды с высокой мутностью преимущественно выступают катионные полимеры. Добавление флокулянта способствует образованию крупных твердых агрегатов, флокул, которые легко удаляются из

сточных вод и при этом служат высокоэффективными реагентами из-за низкого требования к их дозировке и простоты процесса обработки [5–8].

В продолжение систематических исследований в области флокуляции наряду с синтетическими сополимерами акриламида [9] представляло интерес оценить флокулирующее поведение природных полисахаридов, характеризующихся широкой доступностью, низкой ценой, нетоксичностью и способностью к биологическому разложению. Среди природных полимеров наибольшее распространение получили хитозан и цитрусовый пектин [10–12]. Катионный полиэлектролит хитозан является биологически разлагаемым нетоксичным полимером, который получают из хитина панцирей речных и морских ракообразных. Полиэлектролитная природа хитозана, обусловленная наличием протонированных аминогрупп, обеспечивает его способность к комплексообразованию. Цитрусовый пектин представляет собой гетерогенный полисахарид, формирующийся в клеточных стенках и

межклеточных слоях растений [13, 14]. Широкий набор функционально активных групп данных полисахаридов позволяет связывать различные органические соединения и металлы, а также получать на их основе стабильные частицы с воспроизводимыми характеристиками, регулируемым составом и размером менее 100 нм [15].

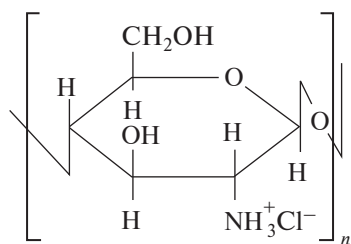
В последнее время повышенное внимание уделяется разработке и применению методов магнитного разделения, в которых фигурируют магнитные флокулянты, содержащие наночастицы магнетита (Fe_3O_4). Наряду с использованием в биомедицине [16], наночастицы магнетита можно задействовать в качестве адсорбентов для удаления ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей из сточных вод, а также катализаторов в ряде производств органического синтеза. Согласно литературным данным [17, 18], намагниченность для оксидов железа при комнатной температуре составляет 92 эму/г. Магнитные материалы выступают в качестве флокулянтов, представляющих собой экологически устойчивую альтернативу традиционным процессам флокуляции, обеспечивая средства для извлечения полимерных добавок. Ключевой новизной магнитных нанокмппозитов можно назвать то, что наночастицы и флокулянт, входящие в их состав, являются многоразовыми, позволяя избежать химического изменения воды. Технология магнитной

флокуляции, применяемая в области очистки воды и различных видов сточных вод, имеет ряд весомых преимуществ: простота и экономичность, быстрое осаждение и разделение, низкое содержание воды и является конкурентоспособным методом очистки [19, 20].

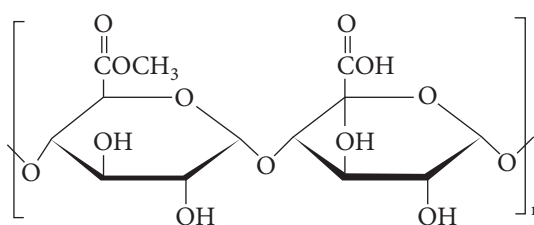
Цель настоящего исследования — получение новых высокоэффективных магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и природных полисахаридов, а также количественное изучение влияния концентрации представленных образцов на флокулирующие свойства при варьировании pH среды в отношении реальной дисперсной системы — суспензии бентонитовой глины при наложении внешнего магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве флокулирующих агентов выбрали природные полисахариды: хитозан с $M = 3.8 \times 10^4$ и степенью деацетилирования 80% (Закрытое акционерное общество “Биопрогресс”, Россия); цитрусовый пектин с $M = 2.3 \times 10^4$ и концентрацией ионогенных звеньев 10 мол. % ($\geq 74\%$; “Sigma-Aldrich”). Растворение хитозана проводили в 0.05 моль/л растворе HCl (квалификация х.ч.; Общество с ограниченной ответственностью “Компонент-реактив”, Россия):



Хитозан



Цитрусовый пектин

Для синтеза магнетитов в работе применяли следующие реагенты: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%) и FeCl_3 (97%) фирмы “Sigma-Aldrich”; 25 мас. % $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (квалификация ч.д.а.; Акционерное общество “Сибреактив”, Россия) с последующим разбавлением его дистиллированной водой до концентрации 15 мас. %. Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности 4.2 мк См/см.

В ряде публикаций [21–23] описаны разнообразные модифицированные варианты метода Рене Массара, которые отличаются типом используемых солей железа и гидроксидов,

концентрацией солей, температурой и продолжительностью нагревания. Наиболее важными параметрами, влияющими на форму, размер и состав частиц, являются молярное соотношение $\text{Fe(II)} : \text{Fe(III)}$, природа осадителя, температура и продолжительность нагревания. В работе [24] показано, что, изменяя концентрацию хлоридов в реакционной смеси (от 0.0125 до 1.0 моль/л) и действуя короткое время гидролиза (2–10 мин) после добавления основания, можно получать сфероидальные наночастицы магнетита.

В настоящей работе для синтеза магнитных наночастиц выбрали метод химического

соосаждения, как наиболее простой и эффективный. Методом соосаждения солей FeCl_2 и FeCl_3 в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ при 80°C и постоянном перемешивании в атмосфере N_2 в течение 30 мин получили образец магнетита Fe_3O_4 по методике Рене Массарта [21]. С помощью 15 мас. % раствора аммиака pH смеси доводили до 9.3–9.5. Наночастицы Fe_3O_4 осаждали постоянным неодимовым магнитом, верхнюю жидкость декантировали. После выделения наночастицы промывали 4 раза водой и распределяли в 100 мл воды для дальнейшего применения.

По методике синтеза [21] известно, что магнетит является структурной смесью FeO и Fe_2O_3 , которую можно представить общей формулой $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$. При $n = m$ магнетит характеризуется наибольшей магнитной восприимчивостью. Образцы магнетита Fe_3O_4 имеют состав: 31% FeO – вюстита и 69% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – маггемита. С помощью метода динамического светорассеяния далее определяли размеры синтезированных наночастиц магнетита $d = 841$ нм. Учитывая, что для систем, содержащих магнитные частицы, только с размерами 50–100 нм зафиксирована достаточно высокая их седиментационная устойчивость с сохранением высокой площади поверхности, то частицы магнетита подвергали обработке в течение 20 мин на ультразвуковом диспергаторе “УЗДН–2Т” (ООО “У-РосПрибор”) при рабочей частоте 40 кГц, получив размер частиц $d = 50.8$ нм. После этого в водный раствор полисахарида добавляли заданную массу наночастиц Fe_3O_4 и перемешивали в течение 6 ч. Образцы магнитного флокулянта отделяли при помощи постоянного магнита и промывали деионизированной водой. Синтезированные образцы магнитного флокулянта сушили в вакуумной печи при 105°C в течение 24 ч. Затем для приготовления вводимой добавки магнитного флокулянта в суспензию бентонитовой глины примешивали различные дозы магнетита и полимера в оптимальных соотношениях и проводили оценку их флокулирующего действия в зависимости от введенной концентрации образцов.

При концентрации 10 г/дм^3 частицы магнетита до ультразвуковой обработки были отрицательно заряжены $\zeta = -19.2$ мВ, а после ультразвуковой обработки дзета-потенциал снизился до величины $\zeta = -40.6$ мВ, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости частиц Fe_3O_4 . Однако ζ -потенциал для водных растворов хитозана ($C = 0.1 \text{ г/дм}^3$) был положительным ($\zeta = +30$ мВ) и после смешивания хитозана с Fe_3O_4 ζ -потенциал магнитного флокулянта хитозана возрастал до величины $\zeta = +3.0$ мВ. В присутствии водного раствора цитрусового пектина ($\zeta = -17.9$ мВ) ζ -потенциал его магнитного флокулянта принимал

отрицательные значения ($\zeta = -21.2$ мВ). Отметим, что присутствие раствора полисахарида улучшает не только стабильность синтезируемых наночастиц, но и повышает поверхностные свойства наночастиц, способствуя их биосовместимости.

Оценку флокулирующих параметров изучаемых реагентов проводили на реальной дисперсной системе – суспензии бентонитовой глины со средним размером частиц $R_{\text{ср}} = 0.55 \times 10^{-6}$ м и электрокинетическим потенциалом $\zeta = -33.5$ мВ. По данным гранулометрического анализа для суспензии бентонитовой глины характерна небольшая полидисперсность по размерам ($R_{\text{min}} = 0.47 \times 10^{-6}$ м и $R_{\text{max}} = 0.86 \times 10^{-6}$ м). Процесс седиментации в режиме стесненного оседания при условии постоянства концентрации дисперсной фазы $C_{\text{д.ф}} = 8\%$ осуществляли в мерных цилиндрах объемом 2000 см^3 по изменению положения границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра во времени, и затем количественно оценивали по величине степени осветления Q . Полисахариды, магнитные флокулянты в виде 0.1% водных растворов вводили непосредственно перед стадией перемешивания суспензии, выполненной десятикратным медленным опрокидыванием.

Для создания магнитного поля использовали неодимовые магниты: N38 (12.5 кГс) диаметром 60 мм и толщиной 30 мм. Неодимовые магниты устанавливали на середине высоты измерительного цилиндра при удалении магнитов от измерительного цилиндра в горизонтальной плоскости на расстояние 1 и 4 см. С помощью датчика Холла измеряли величины магнитного поля: 20.8 и 8.0 мТл при $L = 1$ и 4 см соответственно.

Для количественной оценки флокулирующих показателей рассчитывали интегральные флокулирующие эффекты D по формуле [25]

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1, \quad (1)$$

где $\bar{u}_i$, $\bar{u}_0$ – средние показатели скорости седиментации суспензии бентонитовой глины в присутствии полисахаридов и магнитных флокулянтов (концентрация C) и в их отсутствие соответственно.

Размер и ζ -потенциал частиц бентонитовой глины, магнетита и магнитного флокулянта определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии “Zetasizer Nano ZS” (“Malvern Instruments Ltd”, Великобритания) с применением технологии “M3-PALS”. Анализатор был оснащен лазером He-Ne с мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Угол светорассеяния составлял 173° . Графическую интерпретацию

результатов измерения получали с помощью программного обеспечения “DTS Application Software” компании “Malvern Instruments”. Перед выполнением измерений образцы магнетита фильтровали через фильтры “Millipore” с мембраной “Dugapore PVDF” и диаметром пор 0.45 мкм. Ошибки измерений размера и ζ -потенциала частиц составили $\pm 2\%$ и ± 0.12 (мкм см) / (В с⁻¹) соответственно.

ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре “ALPHA-T S/N 102706” (“Bruker”) в спектральном диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ в таблетках с KBr.

Адсорбцию магнитных флокулянтов на частицах бентонитовой глины оценивали по данным вторичной флокуляции. После завершения процесса флокуляции в режиме стесненного оседания для магнитных флокулянтов хитозана и цитрусового пектина при анализируемых значениях концентрации C_0 из каждого цилиндра отбирали пробы маточного раствора объемом 250 см³. Затем в мерном цилиндре на 1000 см³ готовили суспензию бентонитовой глины с $C_{д.ф} = 0.8\%$ и с помощью автоматического седиментометра СВ-1 изучали седиментацию системы без введения полимерных добавок. Далее из верхней части надосадочной жидкости после ее отстаивания отбирали 250 см³ дисперсионной среды, и затем, вместо нее в рабочий цилиндр добавляли 250 см³ предварительно отобранных маточных растворов из цилиндров с C_0 после проведения в них флокуляции в режиме стесненного оседания и изучали процесс осаждения уже в другом режиме флокуляции – в режиме свободного (нестесненного) оседания. Для получения градуировочных кривых в режиме свободного оседания суспензии бентонитовой глины при $C_{д.ф} = 0.8\%$ магнитные флокулянты хитозана и цитрусового пектина в виде 0.1% водных растворов вводили в надосадочный объем жидкости непосредственно перед стадией перемешивания суспензии. По градуировочным кривым $D = f(C)$ определяли концентрацию магнитного флокулянта в надосадочной жидкости C_x . Степень адсорбции ω рассчитывали по соотношению

$$\omega = \frac{(c_0 - c_x)}{c_0} = 1 - \frac{c_x}{c_0}. \quad (2)$$

Доли свободных (неадсорбированных) на частицах дисперсионной фазы) макромолекул флокулянтов $(1 - \omega)$ находили по формуле

$$1 - \omega = \frac{c_x}{c_0}. \quad (3)$$

Использованная методика контроля за процессом флокуляции суспензии бентонитовой глины позволила осуществить переход к коэффициентам адсорбции (κ) полисахаридов:

$$\kappa = \frac{a}{S} = \frac{(c_0 - c_x)\rho\bar{R}}{3C_{д.ф}}, \quad (4)$$

где a – масса адсорбированного полисахарида на поверхности частиц дисперсионной фазы, г; S – суммарная поверхность адсорбента, см²; ρ – плотность частиц дисперсионной фазы ($\rho = 2.63$ г/см³). При расчетах параметра κ частицы дисперсионной фазы считали сферическими со средним радиусом $R_{ср} = 0.55 \times 10^{-4}$ см; $C_{д.ф} = 8\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование магнитного флокулянта подтверждали методом ИК-фурье-спектроскопии. С этой целью были получены ИК-спектры магнетита, хитозана, цитрусового пектина и магнитного флокулянта на их основе. Для хитозана отмечается наличие полос поглощения в интервале, характерном для амидных групп (1650–1300 см⁻¹). Присутствие полос поглощения 1521 и 1318 см⁻¹ подтверждает высокую степень деацетилирования исходного образца хитозана и его катионную форму, обусловленную присутствием групп NH_3^+ . Характерный пик для магнетитов составляет ~ 564 см⁻¹ (вибрация Fe–O), что объясняется присутствием Fe–O в Fe_3O_4 . В ИК-спектре образца цитрусового пектина присутствуют следующие характеристические полосы поглощения: 3600–3200 см⁻¹ с максимумом при 3423 см⁻¹ – валентные колебания группы O–H; полоса с максимумом при 2936 см⁻¹ – валентные колебания связей C–H; 1746 см⁻¹ – валентные колебания карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$, связанной с метоксильными группами; 1620 и 1442 см⁻¹ – асимметричные и симметричные валентные колебания ионизированной карбоксильной группы COO^- ; в интервале 1000–1200 см⁻¹ располагается интенсивная полоса с максимумами при 1102, 1050 и 1016 см⁻¹. Первая полоса отвечает асимметричным валентным колебаниям простой эфирной группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, две другие – валентным колебаниям (C–C, C–O) пиранозных колец. Согласно результатам ИК-спектроскопии новых связей между полисахаридами и магнетитом не обнаружено, а следовательно, химического взаимодействия макромолекул адсорбата с анионами магнетита не наблюдается. Поэтому можно свидетельствовать лишь о физической адсорбции полисахаридов на поверхности магнетита. Ввиду того что магнетит является структурной смесью оксидов железа (II) и (III), то ионы Fe^{2+} и

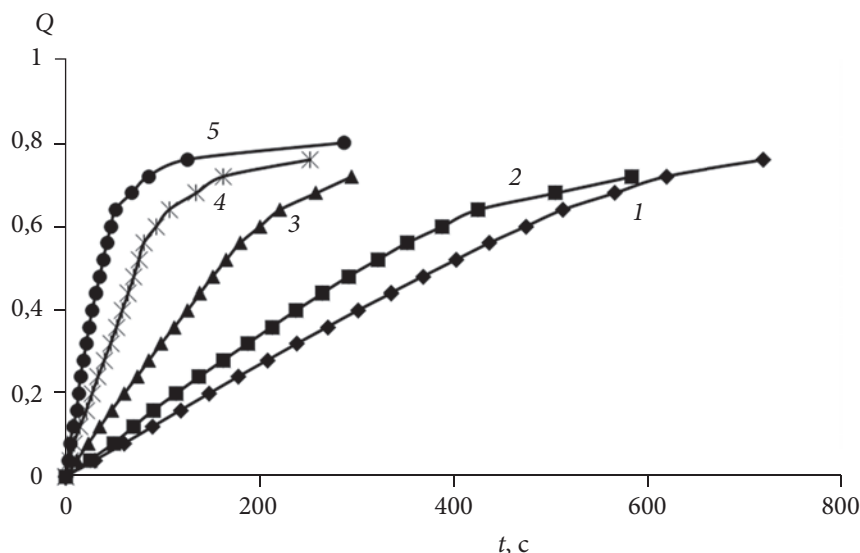


Рис. 1. Кривые седиментации суспензии бентонитовой глины с участием образца магнитного флокулянта хитозана при $C \times 10^4 = 0$ (1), 4 (2), 12 (3), 28 (4) и 60% (5) при pH 9.

Fe^{3+} на поверхности образца магнетита Fe_3O_4 получают возможность активно взаимодействовать с группами COO^- цитрусового пектина, предположительно, за счет реакции лигандного обмена. Несмотря на то что поверхностные группы Fe_3O_4 заряжены отрицательно, адсорбируется достаточно большое количество анионного образца, что обеспечивает стабилизацию дисперсной системы за счет действия стерического и электростатического механизмов.

На следующем этапе исследования была оценена флокулирующая способность синтезированных магнитных флокулянтов на основе магнетита и природных полисахаридов в режиме стесненного оседания на реальной дисперсной системе – суспензии бентонитовой глины под действием внешнего магнитного поля. На рис. 1 в качестве примера показаны кривые седиментации суспензии, иллюстрирующие характер влияния концентрации образца магнитного флокулянта хитозана на седиментационную устойчивость суспензии бентонитовой глины при $L = 1$ см.

Сопоставительный анализ кривых свидетельствует об ускорении процесса флокуляции с ростом концентрации образца магнитного флокулянта хитозана. Аналогичные кривые были получены для суспензии бентонитовой глины с участием образца магнитного флокулянта цитрусового пектина. Адсорбция магнитного флокулянта цитрусового пектина на частицах бентонитовой глины реализуется за счет мостичного механизма флокуляции, при котором адсорбированные макромолекулы магнитного флокулянта, закрепляясь на поверхности небольшим числом контактов, слабо деформируются и могут содержать достаточно длинные петли и хвосты. Стоит отметить, что измерения намагниченности синтезированных магнитных флокулянтов не проводились, ввиду того что в ряде публикаций [26–28] уже представлены данные по намагниченности.

При рассмотрении процессов флокуляции важно учитывать, что даже для минимальных значений $C = 4 \times 10^{-3}$ кг/м³ количество макромолекул N_m , приходящихся на одну частицу дисперсной фазы N_q , составляет несколько сотен

Таблица 1. Соотношение количества макромолекул полисахаридов и частиц бентонитовой глины при минимальной и максимальной концентрации полимерной добавки при pH 9

Полимерная добавка	$C \times 10^3$, кг/м ³	$N_m \times 10^{-15}$	$(N_m/N_q) \times 10^{-5}$	$N_q \times 10^{-10}$
Цитрусовый пектин	4	5.24	31.2×10^3	16.5
	60	162.4	9.84×10^5	16.5
Хитозан	4	1.45	8.8×10^3	16.5
	60	44.9	2.72×10^5	16.5

Примечание. N_q – количество частиц дисперсной фазы в суспензии бентонитовой глины; N_m – количество макромолекул полисахаридов, приходящихся на количество частиц бентонитовой глины в объеме суспензии.

Таблица 2. Обобщенные данные по флокулирующим и адсорбционным параметрам для суспензии бентонитовой глины с участием магнитных флокулянтов МФК и МФА при pH 9

Магнитный флокулянт	$C_0 \times 10^4, \%$	$D_{8\%}$	D_x	$C_x \times 10^4, \%$	ω	$1-\omega$	$\kappa \times 10^8, \text{г/см}^2$
Цитрусовый пектин	4	4.0	0.446	0.533	0.866	0.134	2.08
	12	5.88	2.31	0.8	0.933	0.067	6.75
	28	4.0	1.99	0.2	0.992	0.08	16.7
	60	2.79	2.54	0.96	0.984	0.016	35.5
Хитозан	4	0.244	0.732	0.133	0.967	0.033	2.33
	12	1.36	1.79	0.225	0.981	0.019	7.09
	28	4.08	17.8	1.45	0.948	0.052	16.0
	60	9.92	32.0	1.65	0.973	0.027	35.2

или тысяч, и с увеличением концентрации флокулянтов происходит пропорциональный рост их числа (табл. 1). Расчеты проведены для концентрации частиц дисперсной фазы 0.8%.

В табл. 2 приведены обобщенные количественные данные по оценке флокулирующих и адсорбционных параметров для магнитных флокулянтов хитозана и цитрусового пектина на частицах бентонитовой глины при наложении внешнего магнитного поля. Проявляется комбинированное действие компонентов, составляющих магнитный флокулянт. Эффективность магнитных флокулянтов оценивается по величине флокулирующего эффекта D . При условии $u_i > u_0$, $D > 0$, добавка магнитного флокулянта ускоряет процесс седиментации, проявляя свойства флокулянта, а если $u_i < u_0$, $D < 0$, то в этом случае добавка магнитного флокулянта выступает в качестве стабилизатора частиц дисперсной фазы. Поскольку значения параметра $D > 0$, то анализируемые магнитные флокулянты являются эффективными добавками. Выявлено, что для магнитного образца магнитного флокулянта хитозана флокулирующий эффект D выше, чем для магнитного флокулянта цитрусового пектина. Разноименный знак заряда частиц бентонитовой глины и макромолекул магнитного флокулянта хитозана свидетельствует о преимущественно нейтрализационном механизме флокуляции. Отметим, что молекулярное связывание возможно не только в момент взаимодействия частиц бентонитовой глины со сформованным адсорбированным слоем, но и в процессе поэтапного формирования поверхностного слоя при взаимодействии агрегатов макромолекул с поверхностью частиц бентонитовой глины [29]. Из данных табл. 2 видно, что параметр ω имеет значение в пределах 0.86–1.0. Это позволяет утверждать, что магнитные флокулянты практически полностью адсорбируются на частицах дисперсной фазы при флокуляции бентонитовой глины.

Отметим, что среди параметров дисперсионной среды достаточно эффективным является значение pH среды, которая влияет на агрегативную и на седиментационную устойчивость частиц дисперсной фазы. Данные процессы отражаются на изменении соотношения и концентрации сильно полярных гидратированных ионов H^+ и HO^- в пределах протяженности двойного электрического слоя. Повышенная способность к флокуляции при варьировании pH может быть обусловлена увеличением концентрации ионов OH^- и концентрации ионов H^+ . Изменение флокулирующего эффекта при варьировании pH среды в диапазоне от 2 до 11 при минимальной $C = 4 \times 10^{-4} \%$ и максимальной концентрации магнитного флокулянта $C = 60 \times 10^{-4} \%$ показано на рис. 2.

В области pH > 8 для магнитных флокулянтов хитозана и цитрусового пектина наблюдается незначительное возрастание параметра D при $C = 4 \times 10^{-4} \%$, а при максимальной концентрации $C = 60 \times 10^{-4} \%$ показан наибольший рост значений флокулирующего эффекта. В сильнощелочной области (pH 11) значение флокулирующего эффекта D с участием образца магнитного флокулянта хитозана при $C = 60 \times 10^{-4} \%$ в 4 раза выше по сравнению с образцом цитрусового пектина. Появление различий в значениях параметра D при варьировании pH среды обусловлено не только изменением строения двойного электрического слоя вокруг частиц бентонитовой глины, но и изменением характера адсорбции макромолекул магнитных флокулянтов на частицах дисперсной фазы — макромолекулы адсорбируются либо на одной частице дисперсной фазы, либо на уже образовавшихся флокулах.

Методом динамического светорассеяния был установлен характер изменения электрокинетического потенциала частиц бентонитовой глины, образца магнитного флокулянта

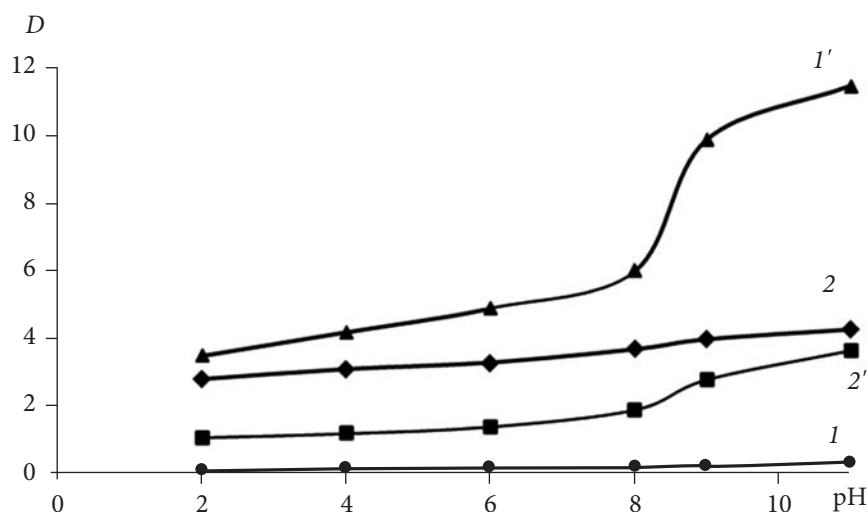


Рис. 2. Зависимость флокулирующего эффекта D магнитных флокулянтов хитозана (1 , $1'$) и цитрусового пектина (2 , $2'$) от pH среды при концентрации $C_{min} = 4 \times 10^{-4} \%$ (1 , 2) и $C_{max} = 60 \times 10^{-4} \%$ ($1'$, $2'$).

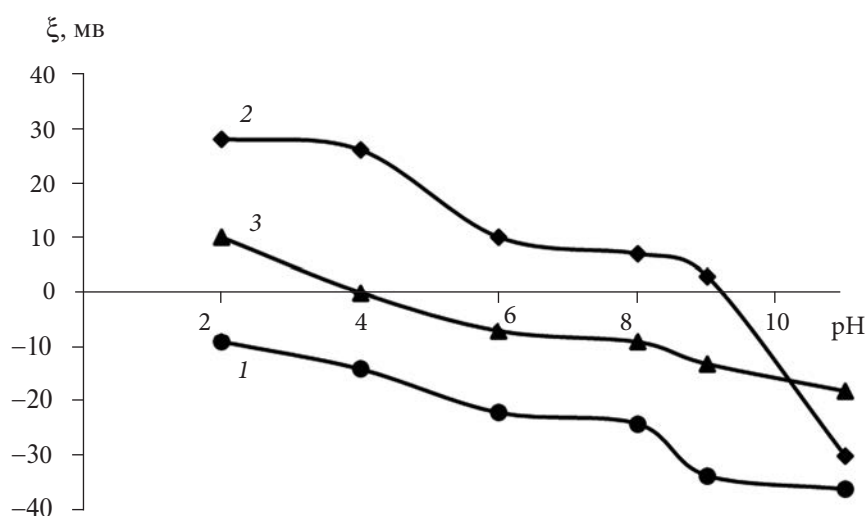


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала бентонитовой глины (1), магнитного флокулянта хитозана (2) и осадка, содержащего бентонитовую глину и магнитный флокулянт хитозана (3) от pH среды.

хитозана и осадка, содержащего бентонитовую глину, и магнитного флокулянта хитозана при варьировании pH среды (рис. 3). По результатам сопоставительного анализа кривых на рис. 3 видно, что бентонитовая глина заряжена отрицательно при тестируемых значениях pH в диапазоне от 2 до 11. Для осадка, содержащего частицы бентонитовой глины с участием магнитного флокулянта хитозана в кислой области pH 2–4, дзета-потенциал имеет положительный знак заряда ввиду того, что дополнительная дозировка HCl способствует увеличению положительного заряда на отрицательно заряженной поверхности частиц бентонитовой глины. Для

магнитного флокулянта хитозана изоэлектрическая точка установлена при pH 9.3. При значении pH ниже 9.3, вследствие наличия электростатического притяжения между магнитным флокулянтом хитозана и частицами бентонитовой глины, определенный вклад вносит механизм нейтрализации заряда, что приводит к снижению величины дзета-потенциала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьируя концентрацию магнитных флокулянтов на основе магнетита и природных

полимеров, величину рН среды и силу магнитного поля (расстояние между магнитами), можно влиять на флокулирующие и адсорбционные параметры системы. Результаты исследований, представленные в настоящей работе, могут быть применены для управления свойствами многокомпонентных дисперсных систем с участием магнитных флокулянтов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания на оказание государственных услуг (проект № 075-01508-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jumadi J., Kamari A., Hargreaves J.S.J., Yusof N. // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 17. P. 3571.
2. Raouf M.E.A., Maysour N.E., Farag R.K. // *Int. J. Environ. Agri. Sci.* 2019. V. 3. P. 018.
3. Katrivesis F.K., Karela A.D., Papadakis V.G., Paraskeva C.A. // *J. Water Proc. Eng.* 2019. V. 27. P. 193.
4. Wei H., Gao B., Ren J., Li A., Yang H. // *Water Res.* 2018. V. 143. P. 608.
5. Vajihinejad V., Gumfekar S.P., Bazoubandi B., Rostami Najafabadi Z., Soares J.B. // *Macromol. Mater. Eng.* 2019. V. 304. № 2. P. 1800526.
6. Dao V.H., Cameron N.R., Saito K. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 1. P. 11.
7. Ma J., Zheng H., Tan M., Liu L., Chen W., Guan Q., Zheng X. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. № 4. P. 1984.
8. Li W., Zhao C., Zheng H., Ding J., Hao S., Zhou Y., Li X. // *Mini-Rev. Org. Chem.* 2018. V. 15. № 2. P. 141.
9. Проскурина В.Е., Кашина Е.С., Рахматуллина А.П. // *Коллоидный журн.* 2023. Т. 85. № 1. С. 77.
10. Yang R., Li H., Huang M., Yang H., Li A. // *Water Res.* 2016. V. 95. P. 59.
11. Lichtfouse E., Morin-Crini N., Fourmentin M., Zemmouri H., do Carmo Nascimento I.O., Queiroz L.M., Crini G. // *Environ. Chem. Lett.* 2019. P. 1.
12. Işıklan N., Tokmak Ş. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 113. P. 669.
13. Perumal P., Selvin P.C., Selvasekarapandian S. // *Ionics.* 2018. V. 24. № 10. P. 3259.
14. Singh R.P., Pal S., Rana V.K., Ghorai S. // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 91. № 1. P. 294.
15. Bochek A.M., Zabivalova N.M., Popova E.N., Lebedeva M.F., Lavrentiev V.K., Yudin V.E. // *Polymer Science A.* 2021. V. 63. № 1. P. 6.
16. Parfenova A.M., Lasareva E.V., Azovtseva N.A. // *Lett. Appl. NanoBioSci.* 2021. V. 10. № 2. P. 2279.
17. Yu W., Wang C., Wang G., Feng Q. // *J. Chem.* 2020. V. 2020. Article ID 1579424.
18. Proskurina V.E., Kashina E.S., Rakhmatullina A.P. // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. № 9. С. 39.
19. Шачнева Е.Ю. // *Журн. Белорусского гос. ун-та. Экология.* 2022. № 1. С. 94.
20. Nguyen M.D., Tran H.V., Xu S., Lee T.R. // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 23. P. 11301.
21. Massart R. // *IEEE Trans. Magn.* 1981. V. 17. № 2. P. 124471248.
22. Kaur R., Hasan A., Iqbal N., Alam S., Saini M.K., Raza S.K. // *J. Sep. Sci.* 2014. V. 37. P. 1805.
23. Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M. // *Methods.* 2022. V. 199. P. 16.
24. Martinez-Mera I., Espinoza-Pesqueira M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 4447.
25. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 1998.
26. Sarkar T., Muscas G., Barucca G., Locardi F., Varvaro G., Peddis D., Mathieu R. // *Nanoscale.* 2018. № 10. P. 22990.
27. Shchetinin I.V., Seleznev S.V., Dorofievich I.V. // *Metal. Sci. Heat Treatment.* 2021. V. 63. № 1. P. 95.
28. Cursaru L.M., Piticescu R.M., Dragut D.V., Tudor I.A., Kuncser V., Iacob N., Stoiciu F. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 1. P. 85.
29. Лупатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н. // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 5. С. 497.